
MASSENSPEKTROMETRISCHE FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN ALKYLSUBSTITUIERTER ANILINE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

SARAH SEULEN

Kiel, 2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Swetlana Schauermann

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Mai 2018
Zum Druck genehmigt: Kiel, 09. Mai 2018

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin

*When different experiments
give you the same result,
it is no longer subject to your opinion.
That's the good thing about science:
It's true whether or not you believe in it.
That's why it works.*

- Neil deGrasse Tyson -

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Fragmentierungsverhalten der Diethylaminoseitengruppe in Anwesenheit von ringständigen Alkylgruppen an kleinen aromatischen Systemen untersucht. Dazu wurden neun auf dem *N,N*-Diethylanilingrundgerüst basierende Verbindungen mit Elektronenionisation ionisiert und die Fragmentierungsreaktionen der gebildeten Ionen im zweiten feldfreien Raum eines doppelfokussierenden Sektorfeldmassenspektrometers mit *Mass-analyzed Ion Kinetic Energy*-Spektrometrie betrachtet. Es wurden sowohl die unimolekularen Zerfallsreaktionen als auch die stoßaktivierte Dissoziation metastabiler Ionen untersucht.

Die Fragmentierung der Molekül-Radikalkationen lieferte unabhängig von den untersuchten Bedingungen und der Alkylsubstitution am aromatischen System nur das $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment-Ion. Die Untersuchung dieser Fragment-Ionen zeigte deutliche Unterschiede in den ablaufenden Fragmentierungsreaktionen in Abhängigkeit von der Position und der Länge der substituierten Ringalkylgruppe sowie der Überschussenergie der betrachteten Vorläufer. Die Alkylsubstitution am aromatischen System führt zum Auftreten radikalischer Fragmente aus den kationischen $[M\text{-Methyl}]^+$ -Vorläufern und damit einer Verletzung der *Even-Electron*-Regel. Nach Stoßaktivierung treten zusätzlich Alkanverluste auf. Eine Verlängerung der Ringalkylkette führt zu einer größeren Anzahl längerkettiger radikalischer und neutraler Abspaltungen.

Es zeigte sich für die beobachteten Verluste ein deutlicher Ortho-Effekt. Aufgrund der ortho-ständigen Ringalkylgruppe kommt es zu Umlagerungsreaktionen des Vorläufers, die der Fragmentierung vorgelagert und durch Wasserstoffverschiebungen gekennzeichnet sind. Zusätzlich tragen bei ortho-ständiger Substitution konzertierte Fragmentierungsmechanismen zur Alkanabspaltung bei, die in Konkurrenz zu radikalischen Fragmentierungsreaktionen stehen.

Über vielfältige Isotopenmarkierungsexperimente, die bei der Fragmentierung freigesetzte kinetische Energie und die durchgeführten semiempirischen und kinetischen Rechnungen wird ein tiefer Einblick in die Beeinflussung der Fragmentierungsreaktio-

nen der Diethylaminoseitengruppe durch eine ringständige Alkylgruppe erhalten. Es ergeben sich allgemein gültige Fragmentierungsmechanismen für diese Verbindungs-
klasse, die die Fragmentierung der *N,N*-Diethylalkylaniline beschreiben.

Abstract

This thesis focuses on the fragmentation reactions of *N,N*-diethylalkylanilines, small aromatic molecules substituted with a diethylamino side group and an alkyl group at the aromatic system. Nine molecules with a basic structure of *N,N*-diethylaniline were ionized via electron ionization and investigated in the second field-free region of a double-focussing sector field mass spectrometer with mass-analyzed ion kinetic energy spectrometry. The fragmentation reactions were analyzed for both the unimolecular ion decay and the collision-activated dissociation of metastable ions.

Independent of the studied conditions and the alkyl substitution at the aromatic system, the fragment ion of the molecular radical cation only leads to the formation of the $[M\text{-methyl}]^+$ -fragment ion. For these fragment ions, different fragmentation reactions were observed depending on the position and length of the alkyl ring group as well as the excess energy of the precursor. Alkyl substitution at the aromatic system leads to the formation of radical fragments from the $[M\text{-methyl}]^+$ -cation which is a violation of the even-electron-rule. After collisional activation, additional losses of alkanes are observed. The elongation of the alkyl ring group results in more long-chain radical and neutral losses.

For most fragmentation reactions, a strong ortho-effect was observed. Ortho-substituted alkyl groups lead to hydrogen rearrangement and isomerization reactions of the precursor prior to fragmentation. For the loss of alkanes, concerted fragmentation mechanisms are possible which compete with radical fragmentation mechanisms.

A deep insight into the influence of an alkyl ring group on the fragmentation reactions of the diethylamino side group is obtained with a variety of isotopic labelling experiments, the kinetic energy release as well as semi-empirical and kinetic calculations. It results in universal fragmentation mechanisms describing the fragmentation of the *N,N*-diethylalkylanilines.

Abkürzungsverzeichnis

1. FFR	Erster feldfreier Raum
2. FFR	Zweiter feldfreier Raum
B-Feld	Magnetfeld
CA	Stoßaktivierung (<i>collisional activation</i>)
CI	Chemische Ionisation
ESA-Feld	Elektrostatisches Feld
EI	Elektronenionisation
ESI	Electrospray Ionisation
ICR	Ionencyclotronresonanz
Int.	Intensität
KER	Freigesetzte kinetische Energie (<i>kinetic energy release</i>)
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MIKES	<i>Mass-analyzed Ion Kinetic Energy</i> -Spektrometrie
MS	Massenspektrometrie
NDDO	<i>neglect of diatomic differential overlap</i>
PM6	<i>parametric method number 6</i>
QET	Quasi-Equilibriums-Theorie
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
ZAB-2F	Doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XVII
Tabellenverzeichnis	XXIII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Unimolekulare Reaktionen	3
2.2 Elektronenionisation	8
2.3 Sektorfeld-Massenspektrometer	11
2.3.1 Magnetisches Sektorfeld	12
2.3.2 Elektrostatisches Sektorfeld	13
2.3.3 Doppelfokussierendes Sektorfeldgerät	14
2.4 Metastabile Ionen	16
2.5 MIKE-Spektrometrie.....	18
2.5.1 Interferenzsignale.....	19
2.6 <i>linked scan</i> -Techniken.....	20
2.6.1 B^2E - <i>linked scan</i>	20
2.7 Kinetic Energy Release.....	21
2.8 Stoßaktivierung.....	26
2.9 Quantenchemische Rechnungen	28
3 Experimentalteil	31
3.1 Aufbau des Experiments	31
3.2 Verwendete Experimentparameter.....	33
3.3 Energie- und Frequenzberechnungen.....	37
3.4 Berechnung von Ratenkonstanten nach der RRKM-Theorie.....	39

3.5	Untersuchte Substanzen	41
3.5.1	Synthese der <i>N,N</i> -Diethylalkylaniline	42
4	Fragmentierungsreaktionen von <i>N,N</i>-Diethyltoluidinen	45
4.1	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethylanilin	48
4.1.1	Unimolekulare Fragmentierung des Diethylanilins	49
4.1.2	Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethylanilins	51
4.1.3	Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethylanilins	54
4.1.4	Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethylanilins	58
4.1.5	Zusammenfassung Diethylanilin	61
4.2	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl- <i>p</i> -toluidin	62
4.2.1	Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl- <i>p</i> -toluidins	62
4.2.2	Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl- <i>p</i> -toluidins	67
4.2.2.1	Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung des <i>m/z</i> 148-Ions	67
4.2.2.2	Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung des <i>m/z</i> 133-Ions	76
4.2.2.3	Mechanistische Betrachtung zur Bildung der <i>m/z</i> 105- und <i>m/z</i> 103-Fragmente	78
4.2.3	Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl- <i>p</i> -toluidins	83
4.2.4	Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl- <i>p</i> -toluidins	85
4.2.5	Zusammenfassung Diethyl- <i>p</i> -toluidin	88
4.3	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl- <i>m</i> -toluidin	90
4.4	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl- <i>o</i> -toluidin	92
4.4.1	Unimolekulare Fragmentierung von Diethyl- <i>o</i> -toluidin	92
4.4.2	Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl- <i>o</i> -toluidins	95
4.4.2.1	Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung des <i>m/z</i> 148-Ions	95

4.4.2.2	Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung der m/z 133- und m/z 118-Ionen.....	110
4.4.3	Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-o-toluidins	113
4.4.4	Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-o-toluidins	116
4.4.5	Zusammenfassung Diethyl-o-toluidin	125
4.5	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl-2,6-dimethylanilin	127
4.5.1	Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-2,6-dimethylanilins.	127
4.5.2	Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-2,6-dimethylanilins .	129
4.5.3	Zusammenfassung Diethyl-2,6-dimethylanilin	132
4.6	Zusammenfassung der Fragmentierung der Diethyltoluidine.....	133
5	Fragmentierungsreaktionen von <i>N,N</i>-Diethylethylanilinen	135
5.1	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl-p-ethylanilin	135
5.1.1	Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-p-ethylanilins	136
5.1.2	Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-p-ethylanilins	137
5.1.3	Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-p-ethylanilins	146
5.1.4	Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-p-ethylanilins	148
5.1.5	Zusammenfassung Diethyl-p-ethylanilin	153
5.2	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl-o-ethylanilin	154
5.2.1	Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-o-ethylanilins	154
5.2.2	Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-o-ethylanilins	157
5.2.3	Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-o-ethylanilins	166
5.2.4	Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-o-ethylanilins	168
5.2.5	Zusammenfassung Diethyl-o-ethylanilin	176
5.3	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl-2,6-diethylanilin	177
5.3.1	Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-2,6-diethylanilins ...	177
5.3.2	Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-2,6-diethylanilins	180
5.3.3	Zusammenfassung Diethyl-2,6-diethylanilin	183
5.4	Zusammenfassung der Fragmentierung der <i>N,N</i> -Diethylethylaniline	184

6	Fragmentierungsreaktionen von <i>N,N</i>-Diethylpropylanilinen	185
6.1	Untersuchungen zum <i>N,N</i> -Diethyl-o-propylanilin	185
6.1.1	Unimolekulare Fragmentierung von Diethyl-o-propylanilin	186
6.1.2	Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-o-propylanilins	190
6.1.3	Stoßaktivierte Fragmentierung von Diethyl-o-propylanilin	194
6.1.4	Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-o-propylanilins	196
6.1.5	Zusammenfassung Diethyl-o-propylanilin	199
7	Zusammenfassung und Ausblick	201
	Literaturverzeichnis	XXV
A	Tabellen	XXXVII
A.1	Synthese	XXXVII
A.2	Zuordnung der Signale in den Massenspektren	XXXVIII
A.3	Kinetic Energy Release	XL
A.4	Fragmentintensitäten in MIKE-Spektren	XLIV
B	Weitere Messungen und Rechnungen	XLV
B.1	Diethylanilin	XLV
B.2	Diethyl-p-toluidin	XLVIII
B.3	Diethyl-m-toluidin	LIV
B.4	Diethyl-o-toluidin	LVII
B.5	Diethyl-2,6-dimethylanilin	LXIV
B.6	Diethylethylaniline	LXV
B.7	Diethyl-o-propylanilin	LXVIII

Abbildungsverzeichnis

2.1	Potentialverlauf der Dissoziationsreaktion von $A \rightarrow P$	4
2.2	Schematischer Aufbau einer Elektronenionisationsquelle	9
2.3	Aufbau eines doppelfokussierenden Sektorfeldgeräts	15
2.4	Potentialverlauf der Fragmentierungsreaktion $AB^{+\cdot} \rightarrow A^+ + B^{\cdot}$	22
2.5	Signalformen in MIKE-Spektren	25
2.6	Potentialverlauf einer Fragmentierungsreaktion nach Stoßaktivierung ...	27
3.1	Aufbau des verwendeten Massenspektrometers	32
3.2	MIKE-Spektrum von Allylmethylether (m/z 72)	35
3.3	Abschätzung des Übergangszustands bei Bindungsbrüchen	38
3.4	Verlauf energieabhängiger Ratenkonstanten	40
3.5	Strukturen der untersuchten Substanzen	41
3.6	Strukturen der untersuchten isopenmarkierten Substanzen	42
3.7	Synthese der <i>N,N</i> -Diethylalkylaniline	43
4.1	Strukturen der Diethyltoluidinisomere	45
4.2	Massenspektrum des Diethylanilins	46
4.3	Massenspektren der Diethyltoluidine	47
4.4	Struktur von Diethylanilin	48
4.5	MIKE-Spektren des Diethylanilins	50
4.6	Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethylanilins	51
4.7	Reaktionen des Molekül-Radikalkations des Diethylanilins	52
4.8	Reaktionen des m/z 106 des Diethylanilins	53
4.9	CA-MIKE-Spektrum des Diethylanilins (m/z 134)	54
4.10	CA- B^2E -Spektrum des Diethylanilins (m/z 104)	55
4.11	CA-MIKE-Spektrum des Diethylanilins (m/z 106)	56
4.12	Stoßaktivierte Fragmentierungswege des Diethylanilins	57
4.13	Reaktionen des m/z 134 des Diethylanilins	59

4.14	CA-MIKE-Spektrum des deuterierten Diethylanilins (m/z 141).....	60
4.15	Struktur von Diethyl-p-toluidin	62
4.16	MIKE-Spektren des Diethyl-p-toluidin (m/z 148, m/z 133)	63
4.17	MIKE-Spektren von Diethyl-p-toluidin (m/z 120, m/z 93)	64
4.18	Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethyl-p-toluidins.....	66
4.19	Reaktionen des m/z 148 des Diethyl-p-toluidins zum m/z 133	68
4.20	MIKE-Spektren der isotopenmarkierten Diethyl-p-toluidine	71
4.21	Fragmentierungsreaktionen des m/z 148 des Diethyl-p-toluidins	73
4.22	Berechnete Energien des Diethyl-p-toluidins.....	74
4.23	Ratenkonstanten der Zerfallsreaktionen des Diethyl-p-toluidins	75
4.24	Reaktionen des m/z 133 des Diethyl-p-toluidins.....	77
4.25	Bildung der Fragmente m/z 120 und m/z 105 des Diethyl-p-toluidins...	79
4.26	Bildung des Fragments m/z 103 des Diethyl-p-toluidins.....	81
4.27	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-p-toluidins (m/z 148)	83
4.28	Stoßaktivierte Fragmentierungswege des Diethyl-p-toluidins	84
4.29	Reaktionen des m/z 148 des Diethyl-p-toluidins zum m/z 118	87
4.30	CA-MIKE-Spektren der isotopenmarkierten Diethyl-p-toluidine	88
4.31	Struktur des Diethyl-m-toluidins	90
4.32	MIKE-Spektren des Diethyl-m-toluidins (m/z 148).....	91
4.33	Struktur des Diethyl-o-toluidins	92
4.34	MIKE-Spektrum des Diethyl-o-toluidins (m/z 148).....	93
4.35	MIKE-Spektrum des Diethyl-o-toluidins (m/z 133).....	94
4.36	Reaktionen des m/z 148 des Diethyl-o-toluidins zum m/z 133.....	97
4.37	MIKE-Spektren der deuterierten Diethyl-o-toluidine	99
4.38	Wasserstoffumlagerungen des m/z 148 des Diethyl-o-toluidins.....	100
4.39	Vergleich der berechneten und gemessenen Fragmentintensitäten.....	102
4.40	MIKE-Spektrum des ¹³ C-markierten Diethyl-o-toluidins	104
4.41	Berechnete Energien des Diethyl-o-toluidins.....	106
4.42	Ratenkonstanten der Zerfallsreaktionen des Diethyl-o-toluidins	107
4.43	Reaktionen des m/z 133 des Diethyl-o-toluidins zum m/z 118.....	111
4.44	Ratenkonstanten der Fragmentierungsreaktionen des m/z 133 des Diethyl-o-toluidins.....	112
4.45	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-o-toluidins (m/z 148)	114
4.46	Int. in CA-MIKE-Spektren des Diethyl-o-toluidins (m/z 148)	115

4.47	Reaktionen des m/z 148 des Diethyl-o-toluidins zum m/z 118.....	117
4.48	Reaktionen des m/z 148 des Diethyl-o-toluidins zum m/z 132.....	118
4.49	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-2,2,d ₆ -o-toluidins (m/z 151)	119
4.50	CA-MIKE-Spektren des ¹³ C-markierten Diethyl-o-toluidins.....	121
4.51	Berechnete Energien des Diethyl-o-toluidins.....	123
4.52	Ratenkonstanten der Alkanabsplattungen des Diethyl-o-toluidins	124
4.53	Struktur des Diethyl-2,6-dimethylanilin.....	127
4.54	MIKE-Spektrum des Diethyl-2,6-dimethylanilins (m/z 162, m/z 147) ..	128
4.55	Reaktion des m/z 162 des Diethyl-2,6-dimethylanilins zum m/z 131....	129
4.56	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-2,6-dimethylanilins (m/z 162)	130
4.57	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-2,6-dimethylanilins	131
5.1	Struktur des Diethyl-p-ethylanilins.....	135
5.2	MIKE-Spektrum des Diethyl-p-ethylanilin (m/z 162)	137
5.3	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-p-ethylanilins zum m/z 134	138
5.4	MIKE-Spektrum des Diethyl-d ₁₀ -p-ethylanilin (m/z 169)	139
5.5	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-p-ethylanilin zum m/z 147	141
5.6	Berechnete Energien des Diethyl-p-ethylanilins	142
5.7	Ratenkonstanten der Zerfallsreaktionen des Diethyl-p-ethylanilins	143
5.8	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-p-ethylanilins zum m/z 133	144
5.9	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-p-ethylanilins (m/z 162)	147
5.10	Reaktion des m/z 162 des Diethyl-p-ethylanilins zum m/z 160	149
5.11	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-d ₁₀ -p-ethylanilin (m/z 169).....	150
5.12	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-p-ethylanilins zum m/z 132	151
5.13	Reaktion des m/z 162 des Diethyl-p-ethylanilins zum m/z 118	152
5.14	Reaktion des m/z 162 des Diethyl-p-ethylanilins zum m/z 119	153
5.15	Struktur des Diethyl-o-ethylanilins.....	154
5.16	MIKE-Spektrum des Diethyl-o-ethylanilins (m/z 162)	155
5.17	MIKE-Spektrum des Diethyl-o-ethylanilins (m/z 147)	156
5.18	Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethyl-o-ethylanilins	157
5.19	MIKE-Spektrum des Diethyl-d ₁₀ -o-ethylanilins (m/z 169)	159
5.20	MIKE-Spektrum des Diethyl-2,2,d ₆ -o-ethylanilins (m/z 165)	160
5.21	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-o-ethylanilins zum m/z 133	161
5.22	Reaktionen des m/z 133 des Diethyl-o-ethylanilins	162

5.23	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-o-ethylanilins zum m/z 147	163
5.24	Reaktionen des m/z 147 des Diethyl-o-ethylanilins	165
5.25	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-o-ethylanilins (m/z 162)	167
5.26	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-d ₁₀ -o-ethylanilin (m/z 169)	169
5.27	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-2,2,d ₆ -o-ethylanilin (m/z 165)	170
5.28	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-o-ethylanilins zum m/z 146	171
5.29	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-o-ethylanilins zum m/z 132	173
5.30	Reaktion des m/z 162 des Diethyl-o-ethylanilins zum m/z 119	174
5.31	Reaktionen des m/z 162 des Diethyl-o-ethylanilins zum m/z 118	175
5.32	Struktur des Diethyl-2,6-diethylanilins	177
5.33	MIKE-Spektrum des Diethyl-2,6-diethylanilins (m/z 190)	178
5.34	Reaktion des m/z 190 des Diethyl-2,6-diethylanilins zum m/z 160	179
5.35	Reaktion des m/z 190 des Diethyl-2,6-diethylanilins zum m/z 146	179
5.36	Reaktion des m/z 190 des Diethyl-2,6-diethylanilins zum m/z 147	180
5.37	Reaktionen des m/z 205 des Diethyl-2,6-diethylanilin	181
5.38	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-2,6-diethylanilins (m/z 190)	182
6.1	Struktur des Diethyl-o-propylanilins	185
6.2	MIKE-Spektrum des Diethyl-o-propylanilins (m/z 176)	187
6.3	MIKE-Spektren des Diethyl-o-propylanilin (m/z 161, m/z 147)	188
6.4	Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethyl-o-propylanilins	189
6.5	Umlagerungsreaktionen des m/z 176 des Diethyl-o-propylanilins	191
6.6	Reaktionen des m/z 176 des Diethyl-o-propylanilins zum m/z 132	192
6.7	Reaktion des m/z 162 des Diethyl-o-propylanilins zum m/z 118	193
6.8	CA-MIKE-Spektrum des Diethyl-o-propylanilins (m/z 176)	195
6.9	Reaktion des m/z 176 des Diethyl-o-propylanilins zum m/z 160	196
6.10	Reaktionen des m/z 176 des Diethyl-o-propylanilins zum m/z 146	197
6.11	Reaktionen des m/z 176 des Diethyl-o-propylanilins zum m/z 118	198
7.1	Allgemeine Fragmentierungswege der Diethylalkylaniline	202
7.2	Isomerisierungsreaktionen der [M-Methyl] ⁺ -Ionen	203
7.3	Radikalische Reaktion zum Verlust von C ₂ H ₅ R	204
7.4	Konzertierte Reaktionen zum Verlust von CH ₃ R und C ₂ H ₅ R	205
B.1	B ² E-Spektren des Diethylanilins	XLV

B.2	Berechnete Energien des Diethylanilins	XLVI
B.3	Ratenkonstanten der Zerfallsreaktionen des Diethylanilins	XLVI
B.4	CA-MIKE-Spektren des Diethylanilins.....	XLVII
B.5	Int. in CA-MIKE-Spektren des Diethylanilins (m/z 134)	XLVII
B.6	MIKE-Spektren des Diethyl-p-toluidins (m/z 163, m/z 118) und des Diethyl-d ₁₀ -p-toluidins (m/z 173).....	XLVIII
B.7	B ² E-Spektren des Diethyl-p-toluidin (m/z 118, m/z 91).....	XLVIII
B.8	Ratenkonstanten der <i>Ringwalk</i> -Reaktionen des Diethyl-p-toluidins...	XLIX
B.9	MIKE-Spektrum des Ethyl-p-toluidins (m/z 120).....	XLIX
B.10	Berechnete Energien der Ethenverluste des Diethyl-p-toluidins.....	L
B.11	Ratenkonstanten der Ethenabspaltung des Diethyl-p-toluidins	L
B.12	B ² E-Spektren des Diethyl-p- und des Ethyl-p-toluidins (m/z 103).....	LI
B.13	MIKE-Spektren des Diethyl-p- und des Ethyl-p-toluidins.....	LI
B.14	CA-MIKE-Spektren des Diethyl-p-toluidins	LII
B.15	Int. in CA-MIKE-Spektren des Diethyl-p-toluidins (m/z 148)	LIII
B.16	MIKE-Spektren des Diethyl-m-toluidins	LIV
B.17	CA-MIKE-Spektren des Diethyl-m-toluidins	LV
B.18	MIKE-Spektren des Diethyl-d ₁₀ -m-toluidins.....	LVI
B.19	MIKE-Spektren des Diethyl-o-toluidins.....	LVII
B.20	MIKE-Spektrum des Ethyl-o-toluidins (m/z 120)	LVIII
B.21	Intensitäten in MIKE-Spektren in Abhängigkeit von der Flugzeit	LVIII
B.22	MIKE-Spektrum des Diethyl-o-toluidins (m/z 148) bei 12 eV	LIX
B.23	Ratenkonstanten der Zerfallsreaktionen des Diethyl-o-toluidins	LX
B.24	Ratenkonstanten der Umlagerungen des Diethyl-o-toluidins.....	LXI
B.25	Berechnete Energien des Diethyl-o-toluidins (m/z 133).....	LXI
B.26	CA-MIKE-Spektren des Diethyl-o-toluidins	LXII
B.27	CA-MIKE-Spektren der deuterierten Diethyl-o-toluidine	LXIII
B.28	MIKE-Spektren des Diethyl-2,6-dimethylanilins (m/z 177).....	LXIV
B.29	MIKE-Spektren der Diethylethylaniline (m/z 177)	LXV
B.30	MIKE-Spektren der deuterierten Diethylethylaniline (m/z 187).....	LXVI
B.31	Int. in CA-MIKE-Spektren des Diethyl-o-ethylanilin (m/z 162).....	LXVII
B.32	MIKE-Spektren des Diethyl-2,6-diethylanilins (m/z 205)	LXVII
B.33	MIKE-Spektren des Diethyl-o-propylanilins (m/z 191)	LXVIII

Tabellenverzeichnis

3.1	Normierung der MIKE- und B ² E-Spektren	34
3.2	Literaturvergleich der KER-Werte für Allylmethylether	36
A.1	Übersicht der Edukte und Reaktanden zur Synthese	XXXVII
A.2	Zuordnung der Signale im MS des Diethylanilins.....	XXXVIII
A.3	Zuordnung der Signale im MS des Diethyl-p-toluidins	XXXVIII
A.4	Zuordnung der Signale im MS des Diethyl-m-toluidins	XXXVIII
A.5	Zuordnung der Signale im MS des Diethyl-o-toluidins	XXXIX
A.6	KER-Werte des Methylradikalverlustes der Diethyltoluidine	XL
A.7	KER-Werte des Ethenverlustes der Diethyltoluidine	XLI
A.8	KER-Werte der Verluste der Diethyltoluidine nach CA	XLII
A.9	KER-Werte der Verluste der Diethylethylaniline	XLIII
A.10	KER-Werte der Verluste der Diethyl-o-propylanilin	XLIII
A.11	Int. der Methylverluste der deuterierten Diethyl-o-toluidine.....	XLIV
A.12	Int. der Ethenverluste der deuterierten Diethyl-o-toluidine	XLIV

1 Einleitung

Massenspektrometrische Methoden werden seit Beginn des 20. Jahrhunderts dazu verwendet, Verbindungen über Ionisation und Separation nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) zu untersuchen [1,2]. Über die Entwicklung einer Vielzahl an unterschiedlichen Ionisationsquellen und Massenanalysatoren wurde die Massenspektrometrie in den letzten Jahrzehnten zu einem wichtigen Bestandteil der chemischen Analytik und der Prozesssteuerung beispielsweise in der Medizin [3,4], Lebensmittel- [5] und Umweltanalytik [6].

Zum Verständnis von Signalen in Massenspektren komplexer Proben ist die Kenntnis von Elementarreaktionen einzelner Strukturmerkmale und ihrer Beeinflussung durch zusätzliche Substituenten von entscheidender Bedeutung. Die Fragmentierungsreaktionen kleiner Systeme mit speziellen Strukturmerkmalen werden seit den 1950er Jahren untersucht [7]. Ein Beispiel dafür ist die Diethylaminoseitengruppe, die nach Elektronenionisation (EI) sowohl an aliphatischen [8] als auch an aromatischen Systemen [9] eingehend untersucht wurde. Dabei werden die Verluste von einem Methyl- und einem C_3H_7 -Radikal beobachtet. Über den Zerfall metastabiler Ionen kann der C_3H_7 -Verlust einem sequentiellen Methyl- und Ethenverlust zugeordnet werden. Eine Veränderung der Ionisationsmethode zur Erzeugung protonierter Molekül-Ionen führt zu einer Veränderung der Fragmentierung. Anstelle eines C_3H_7 -Verlustes wird die Abspaltung von C_3H_8 aus der Diethylaminoseitengruppe beobachtet [10,11]. Unklar bleibt der Mechanismus für diesen Verlust. Neuere Untersuchungen an größeren aromatischen Systemen wie Xanthenen, Coumarinen und Oxazinen liefern Hinweise auf konzertierte und radikalische Mechanismen [12,13].

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde der Einfluss eines Methylsubstituenten am aromatischen System auf die Fragmentierung einer Ethylaminoseitengruppe am Beispiel des positiv geladenen Oxazin 170 betrachtet. Bei einer Substitution in ortho-Position wird der Verlust von C_3H_8 beobachtet, der sich aus der N-Ethylkette und der Ringmethylgruppe zusammensetzt und zu einer Azarinstruktur führt [14].

Ortho-Effekte, die zu vorgelagerten Isomerisierungsreaktionen oder konzertierten Prozessen bei der Fragmentierung führen, sind für Anilinverbindungen ohne N-Alkylsubstituenten literaturbekannt [15]. Der Einfluss einer Ethylierung an der Aminofunktion auf den Ortho-Effekt wurde nicht untersucht und nur auf die Fragmentierung des Molekül-Radikalkations eingegangen. Eine Untersuchung an N-Acylhaloanilinen zeigt einen Einfluss des Substituenten an der Aminofunktion. Allerdings ist dort kein Kombinationsverlust zwischen Aminofunktion und Ringgruppe zu finden. Für diethylsubstituierte Anilinverbindungen wurde der Ortho-Effekt bisher nicht untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher die Beeinflussung des Fragmentierungsverhaltens der Diethylaminoseitengruppe durch ringständige Alkylketten an einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer nach Elektronenionisation untersucht werden. Mit massenspektrometrischen Methoden wie der *Mass-analyzed Ion Kinetic Energy*-Spektrometrie [16] und der *B²E-linked-scan*-Technik [17] können die Zerfallsreaktionen metastabiler Ionen untersucht werden, die Einblicke in die Ionenstruktur und die Reaktionsmechanismen von Dissoziationsreaktionen geben. Die Fragmentierung erfolgt unimolekular oder durch Stoßaktivierung der massenselektierten Ionen.

Aus den erhaltenen Daten können Werte für die freigesetzten kinetischen Energien (*kinetic energy release*, KER) der Fragmentierungsreaktionen bestimmt werden, aus denen sich Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen, Übergangszustände und Rückreaktionsbarrieren ziehen lassen. In Kombination mit umfangreichen Isotopenmarkierungsexperimenten und semiempirischen Rechnungen zur Bestimmung der Energien von Fragmentierungswegen sowie Berechnungen der energieabhängigen Ratenkonstanten nach der Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-(RRKM)-Theorie lassen sich Aussagen darüber treffen, welche Fragmentierungsreaktionen im experimentell zugänglichen Zeitbereich ablaufen können.

Das Ziel der Untersuchungen ist, die Abhängigkeit der auftretenden Fragmentierungsprozesse von der Substitutionsposition und der Kettenlänge der ringständigen Alkylgruppe zu verstehen und allgemeine Fragmentierungsmechanismen für Verbindungen mit dieser Kombination an Strukturmerkmalen zu erhalten.

2 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel befasst sich mit den theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. Dabei werden die relevanten Grundlagen der Massenspektrometrie und der Reaktionsdynamik vorgestellt.

2.1 Unimolekulare Reaktionen

Fragmentierungsreaktionen von Ionen in einem Massenspektrometer finden in den meisten Fällen unter Hochvakuumbedingungen statt. Bei den dort herrschenden Drücken von 10^{-6} mbar bis 10^{-7} mbar liegt die mittlere freie Weglänge der Ionen bei mehreren hundert Metern. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen den Ionen sehr klein, sodass nur unimolekulare Reaktionen ablaufen. Steigt der Druck im Massenspektrometer, beispielsweise bei Stoßaktivierung oder chemischer Ionisation, können auch bimolekulare Prozesse stattfinden. Im Hochvakuum kann aber von isolierten Ionen in der Gasphase ausgegangen werden, sodass nur Reaktionen wie Isomerisierungs- oder Dissoziationsreaktionen angeregter Ionen auftreten. Bei diesen unimolekularen Reaktionen nimmt nur eine molekulare Spezies am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion teil, es handelt sich also um Reaktionen erster Ordnung. Die Anregung der Ionen hängt von der verwendeten Ionisationsmethode ab und kann durch Stoßaktivierung, chemische und optische Anregung stattfinden. Die bei der Anregung aufgenommene Energie wird auf die Freiheitsgrade des Moleküls verteilt. Die Reaktion kann nur ablaufen, wenn ein ausreichend hoher Energiebetrag, um die Aktivierungsenergie der Reaktion zu überwinden, auf den kritischen Oszillator entfällt. Bei einer Dissoziationsreaktion ist der kritische Oszillator die zu brechende Bindung und die Aktivierungsenergie entspricht der Bindungsenergie. Wird die Dissoziationsenergie der Bindung überschritten, wird die Bindung gebrochen und das Molekül fragmentiert. In Abbildung 2.1 ist der Potentialverlauf für eine Dissoziationsreaktion gezeigt. Das Molekül A wird zu A^*

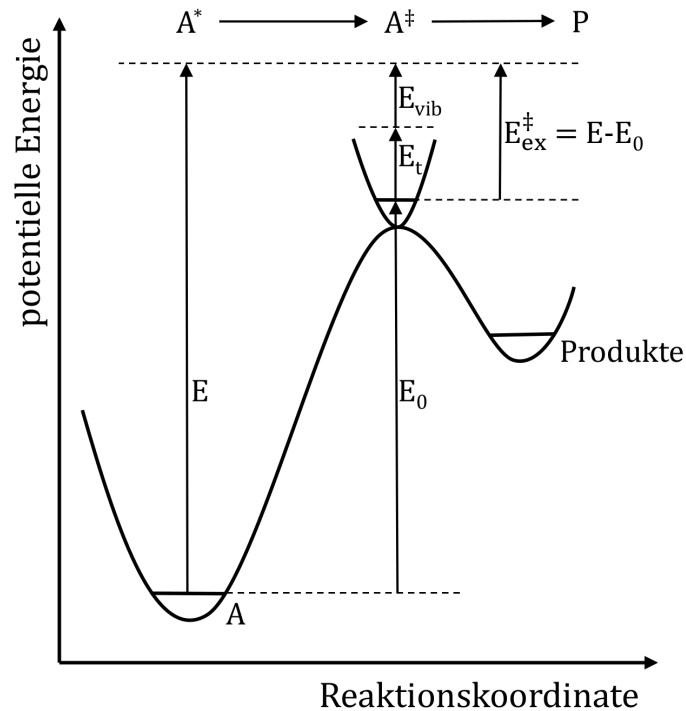


Abbildung 2.1: Potentialverlauf der Dissoziationsreaktion von $A \rightarrow P$. E ist die innere Energie des Moleküls, E_0 die Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion, E_t die Translationsenergie entlang der Reaktionskoordinate und E_{vib} die verbleibende innere Energie im Übergangszustand.

angeregt. Befindet sich eine ausreichende Energiemenge im kritischen Oszillator, entsteht der aktivierte Komplex A^\ddagger , der dann zu Produkten P reagieren kann.

Die ablaufenden Reaktionen werden dabei nicht von der Ionisationsmethode beeinflusst, sondern hängen nur von der Struktur und inneren Energie der Ionen ab [18]. Um die spezifischen Ratenkonstanten solcher Reaktionen zu bestimmen, wurden verschiedene Theorien entwickelt. Die 1927 von Rice, Ramsperger und Kassel entwickelte RRK-Theorie [19, 20], die 1952 von Marcus zur RRKM-Theorie [21] weiterentwickelt wurde, geht von einem thermischen Gleichgewicht der Moleküle im Übergangszustand aus. Da im Hochvakuum des Massenspektrometers isolierte Ionen vorliegen, die nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung stehen und daher ihre Überschussenergie nur intern auf ihre Freiheitsgrade aufteilen können, kann die RRKM-Theorie die ablaufenden Reaktionen nicht ausreichend beschreiben.

Aus diesem Grund wird in der Massenspektrometrie die Quasi-Equilibriums-Theorie (QET) zur Beschreibung der ablaufenden unimolekularen Reaktionen verwendet. Die QET wurde von Rosenstock, Wallenstein, Wahrhaftig und Eyring zeitgleich zur RRKM-Theorie entwickelt [18]. Sie gilt speziell für isolierte Ionen und gleicht ansonsten der RRKM-Theorie.

Für das Verständnis der QET müssen grundlegende Annahmen getroffen werden. Alle Produkte der ablaufenden Prozesse werden durch konkurrierende und konsekutive Reaktionen gebildet. Damit die Ionisation die ablaufenden Reaktionen und damit auch deren Ratenkonstanten nicht beeinflusst, muss die Born-Oppenheimer-Näherung erfüllt sein. Demnach ist die Ionisation und Anregung des Moleküls um Größenordnungen schneller als die Dissoziation. Unter der Annahme, dass Dissoziationen erst nach mehreren Schwingungszyklen stattfinden, wird die Überschussenergie auf alle Freiheitsgrade des Molekül-Ions verteilt, bevor eine Fragmentierung ablaufen kann. Wird im Weiteren davon ausgegangen, dass die Umverteilung der Energie deutlich schneller abläuft als die Dissoziation, befinden sich die betrachteten Ionen in einem internen Energiegleichgewicht. Daraus ergibt sich, dass die Ratenkonstante abhängig von der Verteilung der inneren Energie und der Wahrscheinlichkeit der Akkumulation der Energie in bestimmten Freiheitsgraden des Ions ist. Die Ratenkonstante $k(E)$ der QET ist also nur eine Funktion der Überschussenergie E_{ex}^\ddagger der Reaktanden im Übergangszustand und läuft für große Energien gegen einen Grenzwert. Für ein isoliertes System mit der inneren Energie E und der Aktivierungsenergie E_0 ergibt sich nach der QET folgende Ratenkonstante [18]:

$$k(E) = \int_0^{E-E_0} \frac{\rho^\ddagger(E - E_0 - E_t)}{h\rho(E)} dE_t \quad (2.1)$$

mit der Zustandsdichte $\rho^\ddagger(E - E_0 - E_t)$ des Molekül-Ions im Übergangszustand und der Zustandsdichte $\rho(E)$ des Molekül-Ions mit der inneren Energie E , der Aktivierungsenergie E_0 und der Translationsenergie E_t der Reaktionskoordinate, die der bei der Fragmentierung gebrochenen Bindung entspricht.

Die Zustandsdichte entspricht dabei der Anzahl der Zustände in einem bestimmten Energieintervall. Da dem aktivierten Komplex nur die definierte Energie $E - E_0$ zur Verfügung steht, lässt sich die Anzahl der Zustände im Übergangszustand $N^\ddagger(E - E_0)$

bestimmen. $N^\ddagger(E - E_0)$ gibt die Zahl an Möglichkeiten, den Übergangszustand zu durchlaufen. Damit ergibt sich nach Gleichung 2.2 für die Ratenkonstante:

$$k(E) = \frac{\sigma}{h} \frac{N^\ddagger(E - E_0)}{\rho(E)} \quad (2.2)$$

mit dem Symmetriefaktor σ , der die Entartung der möglichen Reaktionspfade angibt.

Aus Gleichung 2.1 und 2.2 wird ersichtlich, dass die Ratenkonstante vom Verhältnis der Zustandsdichte und damit der Anzahl der Zustände des Übergangszustandes zur Zustandsdichte des Molekül-Ions abhängt. Daraus ergibt sich, dass hauptsächlich zwei Parameter zum Verlauf der $k(E)$ -Kurven beitragen: die Aktivierungsenergie E_0 und die Struktur des Übergangszustands, da diese beiden einen direkten Einfluss auf die Zahl der Zustände haben, die für die Energieverteilung zur Verfügung stehen. Um die Struktur des Übergangszustands zu beschreiben, wird zwischen Übergangszuständen mit hohen sterischen Anforderungen wie Umlagerungsreaktionen und Übergangszuständen mit lediglich geringen sterischen Anforderungen wie einfachen Bindungsbrüchen unterschieden. Erstere werden als geordnete Übergangszustände (*tight transition state*) und zweitere als lockere Übergangszustände (*loose transition state*) bezeichnet. Im Falle eines lockeren Übergangszustands ist die Anzahl der Zustände bei Energien geringfügig über der Aktivierungsenergie im Vergleich zu geordneten Übergangszuständen deutlich erhöht. Der Grund dafür findet sich in der Anzahl der Rotationszustände, die bei einem geordneten Übergangszustand aufgrund der sterischen Anforderungen verringert sind. Daher steigt $k(E)$ bei steigender innerer Energie für einfache Bindungsbrüche deutlich stärker an als für Umlagerungsreaktionen. Die Aktivierungsenergie E_0 der jeweiligen Reaktion hat keinen direkten Einfluss auf die Zustandsdichte des Übergangszustands. Allerdings sinkt bei steigender E_0 die Überschussenergie $E - E_0$ des aktivierten Komplexes, wodurch die Anzahl der Zustände zwischen E_0 und E abnimmt. Bei zwei konkurrierenden Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien aber vergleichbaren Übergangszuständen läuft also diejenige Reaktion mit geringerer Aktivierungsenergie schneller ab. Reaktionen mit geordneten Übergangszuständen haben meist eine geringere Aktivierungsenergie als Reaktionen mit lockeren Übergangszuständen. Bei geringer innerer Energie wird daher die Umlagerungsreaktion vermehrt auftreten, bei steigender innerer Energie wird der einfache Bindungsbruch bevorzugt.

Das Auftreten von Fragmenten und damit auch die Bestimmung der Ratenkonstanten der entsprechenden Reaktionen werden durch verschiedene Effekte beeinflusst. Damit ein Fragment in der Ionenquelle eines Massenspektrometers gebildet werden kann, muss die Überschussenergie so groß sein, dass die entsprechende Fragmentierungsreaktion schnell genug ablaufen kann. Demnach muss mehr Energie als die Aktivierungsenergie der Reaktion aufgenommen werden. Diese Verschiebung wird als kinetische Verschiebung (*kinetic shift*) bezeichnet. Sie ist größer, je kleiner der Anstieg der Ratenkonstanten mit zugeführter Energie ist. Die kinetische Verschiebung wird bei zunehmender Molekülgröße und damit einer höheren Anzahl an Freiheitsgraden, steigender Aktivierungsenergie und zunehmender Ordnung des Übergangszustandes größer. Bei konkurrierenden Fragmentierungen tritt zusätzlich noch die Konkurrenzverschiebung (*competitive shift*) auf, die ebenfalls zu einer Erhöhung der benötigten Überschussenergie führt. Hierbei wird ein Teil der Aktivierungsenergie über den schnelleren Reaktionspfad abgeführt, sodass die langsamere Reaktion eine höhere Energie benötigt, um mit vergleichbarer Ratenkonstante ablaufen zu können. Eine Verschiebung zu kleineren Energien wird durch die thermische Verschiebung (*thermal shift*) beobachtet. Sie beruht darauf, dass die Ionen eine gewisse thermische Energie besitzen, die sie aus dem Ionisations- und Anregungsprozess erhalten haben. Dieser Effekt tritt bei zunehmender Molekülgröße verstärkt auf, da die thermische Energie besser über die Freiheitsgrade verteilt werden kann. Durch die thermische Verschiebung kann die kinetische Verschiebung teilweise aufgehoben werden.

Gleichung 2.1 kann stark vereinfacht werden. Dadurch ergibt sich ein Ausdruck für die Ratenkonstante, aus dem sich der direkte Einfluss der Überschussenergie E_{ex}^\ddagger auf $k(E)$ erkennen lässt:

$$k(E) = v \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} = v \left(\frac{E_{ex}^\ddagger}{E} \right)^{s-1} \quad (2.3)$$

Dabei handelt es sich bei s um die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade im Übergangszustand, die aufgrund der brechenden Bindung um eins reduziert wird. v ist ein Frequenzfaktor, der die Dichte und Anzahl der Zustände beinhaltet und als qualitatives Maß zur Charakterisierung des Übergangszustandes verwendet werden kann.

Aus Gleichung 2.3 wird ersichtlich, dass die Ratenkonstante mit steigender Überschussenergie zunimmt. Allerdings liefert diese Vereinfachung ungenauere Vorhersagen

bei energiearmen Ionen-Zerfällen. Demnach eignet sich Gleichung 2.3 nicht, um Ratenkonstanten für Fragmentierungsreaktionen zu bestimmen, bei denen die innere Energie der Ionen dicht an der Dissoziationsschwelle liegt.

2.2 Elektronenionisation

Die Elektronenionisation (EI) beruht auf der Wechselwirkung beschleunigter Elektronen mit dem zu ionisierenden neutralen Analytmolekül. Sie wurde 1913 von Thomson [1] vorgestellt und 1921 von Dempster [22] und 1940 von Nier [23] verbessert. Der von Nier entwickelte Aufbau der EI-Quelle (Abbildung 2.2) wird bis heute verwendet.

Aus einer Glühkathode (*filament*) aus Rhenium oder Wolfram werden Elektronen über den Richardson-Edison- oder auch glühelektrischen Effekt [24, 25] emittiert. Die Elektronen werden über die Elektronenblende in die Ionenquelle beschleunigt. Über die angelegte Potentialdifferenz lässt sich die kinetische Energie der Elektronen einstellen. Um die Aufenthaltszeit der Elektronen in der Ionenquelle zu verlängern, werden sie durch ein Magnetfeld um die Ionenquelle auf eine Spiralbahn gebracht. In der Ionenquelle wechselwirken die beschleunigten Elektronen mit den Elektronen der gasförmigen Analytmoleküle. Überschreitet die dabei übertragene Energie die Ionisierungsenergie des Analyten, wird das Analytmolekül durch Abgabe eines Elektrons ionisiert. Die Entfernung eines Elektrons aus dem geradzahligen Elektronensystem des ungeladenen Analytmoleküls führt zur Bildung eines positiv geladenen Radikalkations gemäß Gleichung 2.4.



Die gebildeten Ionen werden durch eine Abstoßelektrode (*Pusher* oder *Repeller*) aus der Ionenquelle geleitet. Unmittelbar hinter der Ionenquelle werden sie durch ein starkes elektrisches Feld mit einem Potentialgefälle von mehreren tausend Volt in Richtung des Analysators beschleunigt.

Zum größten Teil werden mit der Elektronenionisation einfach geladenen Ionen gebildet. Das Auftreten mehrfach geladener Ionen hängt vom Analyten und der kinetischen Energie der beschleunigten Elektronen ab. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist aber sehr gering [26, 27]. Die Bildung negativ geladener Ionen ist aufgrund der großen Geschwindigkeit der Elektronen sehr viel unwahrscheinlicher als die Bildung

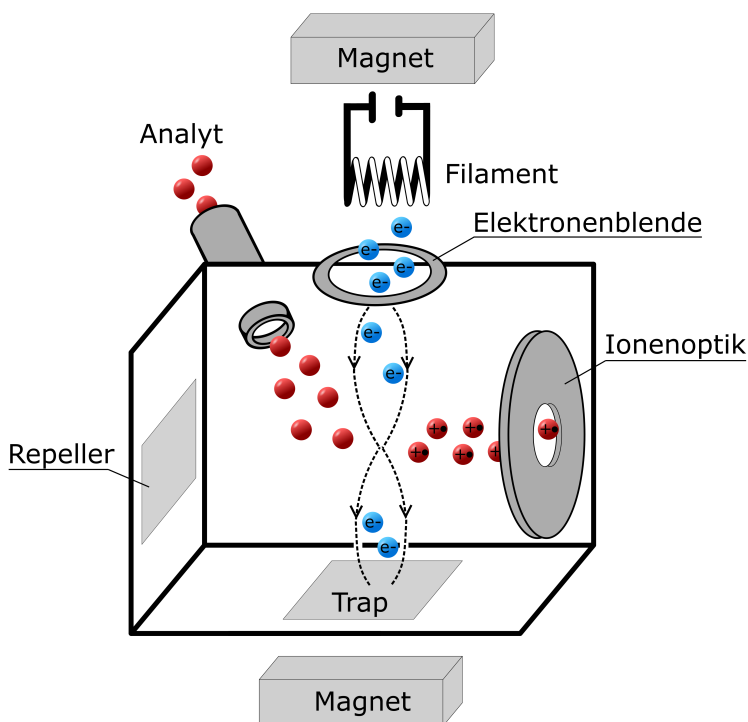


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Elektronenionisationsquelle.

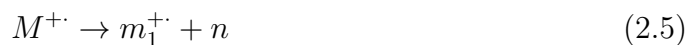
positiv geladener Ionen. Die Ausbeute negativ geladener Ionen liegt bei 0,1-1 % der Ausbeute an positiv geladenen Ionen [16, 28].

Bei der Ionisation können adiabatische und vertikale Prozesse unterschieden werden. Beim adiabatischen Ionisationsprozess erfolgt der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in den Schwingungsgrundzustand des Kations, beim vertikalen Prozess erfolgt der Übergang in einen vibronisch angeregten Zustand des Kations. Bei einem vertikalen Prozess gilt das Franck-Condon-Prinzip, der Übergang mit dem größten Überlappungsintegral der Wellenfunktionen besitzt die größte Wahrscheinlichkeit. Dabei kann man nach der Born-Oppenheimer-Näherung davon ausgehen, dass sich die Kerne während der Ionisation nicht bewegen, da die Ionisation als Elektronenprozess sehr viel schneller abläuft. Die Entfernung eines Elektrons aus dem höchstbesetzten Orbital findet im Bereich von 10^{-16} s statt, die C-H-Streckschwingung als schnellste Molekülschwingung benötigt hingegen 10^{-14} s [16]. Somit kann von vertikalen Ionisationsprozessen ausgegangen werden.

Entspricht die kinetische Energie der Elektronen der Ionisierungsenergie der Analytmoleküle, findet die Bildung von Ionen nur bei vollständiger Energieübertragung statt. Das führt zu einer sehr geringen Ionenausbeute. Durch Erhöhen der Elektronenenergie kann die Ionenausbeute bis auf einen Maximalwert gesteigert werden. Die höchste Ionisationseffizienz findet sich bei organischen Verbindungen bei Elektronenenergien um 70 eV. Bei noch höherer kinetischer Energie der Elektronen sinkt die Ionenausbeute wieder. Gründe dafür finden sich in der dann auftretenden starken Fragmentierung, Mehrfachionisation und zu geringer Wechselwirkung der stark beschleunigten Elektronen mit dem Analyten.

Die von den Elektronen übertragene Energie ist also in den meisten Fällen größer als die Ionisierungsenergie des Analyten. Ein Teil dieser überschüssigen Energie wird in die Freiheitsgrade der Translation und der Rotation des gesamten Moleküls abgegeben. Der größere Teil jedoch wird auf die internen Freiheitsgrade verteilt. Da Rotationsfreiheitsgrade nur geringe Energiemengen aufnehmen können, besitzen hier die Schwingungsfreiheitsgrade und die elektronischen Freiheitsgrade die größere Bedeutung.

Ist die in einen Schwingungsfreiheitsgrad übertragene Energie größer als die Dissoziationsenergie, kann die Fragmentierung der entsprechenden Bindung im Ion beobachtet werden. Dabei entstehen ein Fragment-Ion und ein neutrales Produkt. Die Ladung verbleibt gewöhnlich auf dem Fragment mit der niedrigsten Ionisierungsenergie, da dies den geringsten Energieaufwand benötigt. Die beim EI-Prozess gebildeten Radikalkationen können bei der Fragmentierung sowohl ein neutrales Molekül als auch ein Radikal verlieren. Demnach können sie als Radikalkationen verbleiben (Gleichung 2.5) oder zu geradzahligen Elektronensystemen werden (Gleichung 2.6).



Bei ausreichender Überschussenergie können die gebildeten Fragment-Ionen weiter fragmentieren. Dabei gilt grundsätzlich die Regel, dass Radikalkationen, also Systeme mit einer ungeraden Elektronenzahl, unter Verlust eines Radikals oder eines neutralen Moleküls fragmentieren, geradzahlige Elektronensysteme jedoch nur ebenfalls geradzahlige Elektronensysteme verlieren. Diese Regel ist auch als die *Even-Electron-Regel* bekannt [29]. Sie zeigt allerdings einige Ausnahmen, die von

der Energetik der Fragmentierungsreaktionen und der Stabilität der Produkt-Ionen abhängen [30, 31]. Eine Verletzung der *Even-Electron*-Regel bei stickstoffhaltigen Verbindungen ist sowohl für kleinere, nicht-aromatische Systeme [32] als auch für größere, aromatische Systeme [33] bekannt.

Die Fragmentierung eines Ions ist strukturabhängig. Durch den großen Übertrag an Überschussenergie bei der Ionisation treten in EI-Massenspektren oft eine Vielzahl an Fragmenten auf, die zur Strukturaufklärung des untersuchten Analyten beitragen können. Bei einigen Analyten tritt bei Aufnahme von 70 eV-EI-Spektren eine so starke Fragmentierung auf, dass das Molekül-Radikalkation nur sehr schwach oder gar nicht zu beobachten ist. Der Grund dafür findet sich im angeregten Zustand des Radikalkations. Besitzt dieser nur einen schwach bindenden oder dissoziativen Charakter, findet eine spontane Fragmentierung statt, da die beim Ionisationsprozess übertragene Energie nur in sehr wenigen oder keinen Schwingungsfreiheitsgraden gespeichert werden kann.

Die Elektronenausbeute bei der Elektronenionisation beträgt $10^{14} - 10^{15}$ Elektronen pro Sekunde. Im Verhältnis dazu werden aufgrund des geringen Wechselwirkungsquerschnitts des Elektrons mit dem Analytmolekül vergleichsweise wenige Ionen gebildet [34]. Diese geringe Ionisationseffizienz ist ein großer Nachteil der EI. Allerdings ist die Elektronenionisation für einen großen Bereich an flüchtigen organischen Verbindungen bis ungefähr 1000 Da geeignet. In Kombination mit ihrem simplen Aufbau, der leichten Handhabung und ihrer großen Kompatibilität mit der Gaschromatographie führt das zu einer fortbestehenden Verwendung der Elektronenionisation.

2.3 Sektorfeld-Massenspektrometer

Sektorfeld-Massenspektrometer sind Ionenanalysatoren, die magnetische oder elektrische Felder zur Auftrennung der Ionen verwenden. Dabei werden die erzeugten Ionen im magnetischen Sektorfeld nach ihrem Impuls, im elektrischen Sektorfeld nach ihrer kinetischen Energie getrennt. Die ersten verwendeten Massenanalysatoren waren magnetische Sektorfeldgeräte, sie wurden bereits 1913 von Thomson [1] und 1919 von Aston [2] vorgestellt. Zunächst wurde lediglich das magnetische Sektorfeld zur Ionentrennung verwendet. In den 1930er Jahren wurde dem magnetischen Sektorfeld ein elektrisches Sektorfeld hinzugefügt, wodurch doppelfokussierende Massenspek-

trometer ermöglicht wurden. Die Kombination der beiden Sektoren führt zu einem hohen Auflösungsvermögen und einer hohen Präzision. Aus diesem Grund finden doppelfokussierende Massenspektrometer bis heute Verwendung.

2.3.1 Magnetisches Sektorfeld

Das magnetische Sektorfeld trennt die Ionen nach ihrem Impuls auf. Gelangen geladene Teilchen in ein konstantes Magnetfeld, wirkt auf sie die Lorentzkraft, die von der Ladung q und der Geschwindigkeit \vec{v} der Ionen sowie von der magnetischen Feldstärke \vec{B} abhängt. Ist das Magnetfeld senkrecht zur Flugrichtung und damit der Geschwindigkeit der Ionen angeordnet, ergibt sich für die Lorentzkraft \vec{F}_L :

$$\vec{F}_L = q \vec{v} \times \vec{B} \quad (2.7)$$

Durch das angelegte Magnetfeld werden die Ionen auf eine Kreisbahn gebracht, auf der die Lorentzkraft gleich der Zentripetalkraft ist. Die Zentripetalkraft \vec{F}_Z ergibt sich nach:

$$\vec{F}_Z = \frac{m \vec{v}^2}{r_m} \quad (2.8)$$

mit der Masse der Ionen m und dem Radius der Kreisbahn r_m . Daraus ergibt sich für den Radius der Kreisbahn:

$$r_m = \frac{m \vec{v}}{q \vec{B}} = \frac{\vec{p}}{q \vec{B}} \quad (2.9)$$

Der Radius der Kreisbahn hängt direkt mit dem Impuls der Ionen zusammen. Aufgrund des fest vorgegebenen Radius des Magnetsektors ergibt sich also eine Trennung der zugeführten Ionen nach dem Quotienten aus Impuls \vec{p} und Ladung q . Da die Geschwindigkeit der Ionen und damit auch ihr Impuls im Wesentlichen von der Beschleunigungsspannung \vec{U}_{acc} der Ionen abhängt, können durch Ändern der Magnetfeldstärke bei gleichbleibender Beschleunigungsspannung die Ionen bestimmt werden, die aufgrund ihres Impulses den magnetischen Sektor durchqueren können. Daraus wird ersichtlich, dass es sich bei magnetischen Sektorfeldgeräten um kontinuierliche Analysatoren handeln, die eine entsprechende kontinuierliche Ionenzufuhr benötigen, um ein Massenspektrum zu generieren.

Durch Einsetzen der Ladung $q = ze$ und der Geschwindigkeit $\vec{v} = \sqrt{\frac{2q\vec{U}_{acc}}{m}}$ der Ionen kann Gleichung 2.9 umgeformt werden.

$$r_m = \sqrt{\frac{2m\vec{U}_{acc}}{\vec{B}^2 ze}} \quad (2.10)$$

Aus Gleichung 2.10 ergibt sich, dass der Impuls und somit der Radius der Kreisbahn von der Quadratwurzel der Masse der Ionen abhängt. Daraus kann ein Ausdruck für die Auftrennung der Ionen nach ihren unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen $\frac{m}{z}$ bestimmt werden.

$$\frac{m}{z} = \frac{r_m^2 \vec{B}^2 e}{2\vec{U}_{acc}} \quad (2.11)$$

Das Auflösungsvermögen reiner Magnetsektorfeldgeräte ist begrenzt, da die Ionen lediglich nach ihrem Impuls, aber nicht nach ihrer kinetischen Energie getrennt werden. Die in der Ionenquelle gebildeten Ionen besitzen eine Energieverteilung, die aus der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung, also ihrer thermischen Eigenbewegung, und der räumlichen Ausdehnung des Ionisationsortes in der Ionenquelle hervorgeht. Aufgrund der leicht unterschiedlichen kinetischen Energien besitzen Ionen gleicher Masse leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten und damit auch Impulse. Sie durchqueren den Magneten also auf leicht unterschiedlichen Flugbahnen und bei leicht unterschiedlichen Magnetfeldstärken. Dadurch kommt es bei der Aufnahme von Massenspektren über ein Durchstimmen des Magnetfeldes zu einer Signalverbreiterung und damit zu einem geringeren Auflösungsvermögen. Dieses Problem kann durch Hinzufügen eines elektrostatischen Sektorfelds behoben werden.

2.3.2 Elektrostatisches Sektorfeld

Die Ionentrennung des elektrostatischen Sektorfelds (engl. *electrostatic analyzer* (ESA)) beruht auf der Ablenkung geladener Teilchen in einem elektrischen Feld. Der elektrostatische Sektor besteht aus zwei gekrümmten Kondensatorplatten mit entgegengesetzter Ladung. Gelangen die Ionen in dieses homogene elektrische Feld, werden sie wie im Magnetfeld auf eine Kreisbahn abgelenkt. In Falle des elektrischen Feldes muss auf dieser Kreisbahn die elektrostatische Kraft \vec{F}_E gleich der Zentripetalkraft \vec{F}_Z sein:

$$\vec{F}_E = q\vec{E} = \frac{m\vec{v}^2}{r_m} = \vec{F}_Z \quad (2.12)$$

Unter Berücksichtigung von $\vec{E}_{kin} = \frac{m\vec{v}^2}{2}$ ergibt sich für den Radius r_m der Kreisbahn:

$$r_m = \frac{2\vec{E}_{kin}}{q\vec{E}} = \frac{2\vec{E}_{kin}}{ze\vec{E}} \quad (2.13)$$

Aus Gleichung 2.13 ergibt sich, dass die Ionen im elektrostatischen Sektorfeld nach dem Quotienten aus ihrer kinetischen Energie und Ladung getrennt werden. Abhängig von ihrer kinetischen Energie entstehen unterschiedliche Trajektorien der Ionen in ESA-Feld. Ionen mit hoher kinetischer Energie und damit großer Geschwindigkeit treten weit ins ESA-Feld ein, bevor sie durch das Potential abgelenkt werden. Je geringer die kinetische Energie und damit die Geschwindigkeit der Ionen, desto schneller erfolgt die Ablenkung der Ionen. Ihre Flugbahn wird dadurch verkürzt. Bei gleichbleibender Beschleunigungsspannung kann dadurch die Energieverteilung durch den Ionisationsprozess kompensiert werden, da Ionen leicht unterschiedlicher kinetischer Energie aufgrund verlängerter oder verkürzter Flugbahnen auf einen Punkt fokussiert werden. Die kinetische Energieverteilung des Ionenstrahls kann dadurch verringert werden. Die Trennung der Ionen im ESA-Feld ist allerdings unabhängig von der Masse der Ionen. Das ESA-Feld eignet sich demnach nicht für die Massenauftrennung eines homoenergetischen Ionenstrahls.

2.3.3 Doppelfokussierendes Sektorfeldgerät

In einem doppelfokussierenden Sektorfeldgerät werden ein Magnetfeld und ein ESA-Feld kombiniert, um die Nachteile der beiden Analysatortypen zu kompensieren. Durch die zusätzliche Energiefokussierung des ESA-Felds kann die Massenauflösung des Magnetsektorfeldgeräts deutlich verbessert werden. Durch geschickte Wahl der Winkel und Radien der beiden Sektoren kann eine zusätzliche Richtungsfokussierung der Ionen erhalten werden. Dadurch können Ionen, die die Ionenquelle in leicht unterschiedlichen Richtungen und mit leicht unterschiedlichen kinetischen Energien verlassen, auf einen Punkt fokussiert werden. Ein großer Vorteil von doppelfokussie-

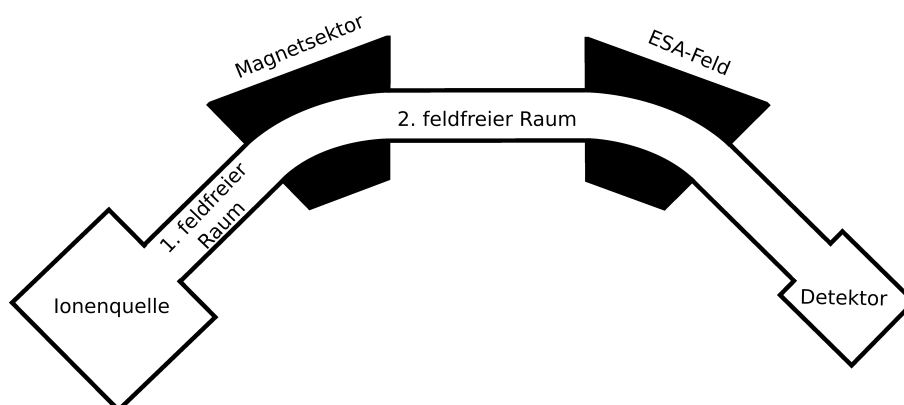


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines doppelfokussierenden Sektorfeld-massenspektrometers mit inverser Nier-Johnson-Geometrie.

renden Sektorfeldgeräten ist die Möglichkeit, *linked-scan*-Techniken anzuwenden, um Fragment- oder Vorläuferspektren zu erhalten (Kapitel 2.6).

Vorgeschlagen wurden doppelfokussierende Sektorfeldgeräte bereits 1929, aufgrund der dafür benötigten Ionenoptiken konnten sie aber erst in den 1930er Jahren realisiert werden [16]. Bis in die 1970er Jahre waren die Sektoren in doppelfokussierenden Sektorfeldgeräten in der Reihenfolge E-B angeordnet. Große Anwendung fanden die 1934 von Mattauch und Herzog [35] und 1953 von Nier und Johnson [36] entwickelten Geometrien, in denen die Winkel und Radien der Sektoren für die jeweiligen Verwendungszwecke optimal angeordnet waren. Die Mattauch-Herzog-Geometrie eignet sich für die Aufnahme eines Spektrums über einen relativ großen m/z -Bereich. Dies wurde über eine Fotoplatte im Magnetsektor erreicht, wodurch der Name *Massenspektrograph* für diese Geräte entstand. Geräte mit Nier-Johnson-Geometrie verwenden einen Magneten mit durchstimmbaren Magnetfeld, wodurch jedes m/z einzeln auf einen Punktdetektor fokussiert wird. Diese Methode ist gut mit UV-Schreibern und elektronischer Datenaufnahme kombinierbar. In den 1970er Jahren wurden erstmalig Geräte mit inversen Geometrien entwickelt (Abbildung 2.3), bei denen die Sektoren nicht mehr in der Reihenfolge E-B, sondern in der Reihenfolge B-E angeordnet waren [36]. Dadurch ergibt sich zum einen eine bessere Energieauflösung, zum anderen wird die Aufnahme von *Mass-analyzed Ion Kinetic Energy*-Spektren ermöglicht (Kapitel 2.5).

2.4 Metastabile Ionen

Ob in der Ionenquelle gebildete Ionen den Detektor des Massenspektrometers erreichen können, hängt in erster Linie von ihrer Überschussenergie ab, die sie bei der Ionisation erhalten haben. Ionen mit einer hohen Überschussenergie fragmentieren, bevor sie die Ionenquelle verlassen können. Die Fragmentierung dieser instabilen Ionen findet so lange statt, bis die Überschussenergie so gering ist, dass stabile oder metastabile Ionen entstehen. Stabile Ionen erreichen ohne weitere Fragmentierung den Detektor und sind somit ursächlich für die im Massenspektrum beobachteten Signale. Metastabile Ionen hingegen sind stabil genug, um die Ionenquelle zu verlassen, aufgrund ihrer Lebensdauer von lediglich einigen Mikrosekunden zerfallen sie aber auf ihrem Weg durch den Analysator in einer unimolekularen Fragmentierungsreaktion. Die meisten Produkt-Ionen dieser Zerfälle erreichen den Detektor nicht, da die Ionen mit den Wänden des Gerätes kollidieren. In bestimmten Fällen können allerdings Signale in Massenspektren beobachtet werden, die auf die Zerfälle metastabiler Ionen zurückzuführen sind [9, 16]. Bei der Aufnahme von Massenspektren mit einem B-E-Sektorfeldgerät sorgt allerdings der konstante elektrostatische Sektor dafür, dass die Reaktionsprodukte der metastabilen Ionen nicht detektiert werden können. Bei der Fragmentierung wird die kinetische Energie des Vorläufers auf die Reaktionsprodukte aufgeteilt. Dadurch besitzen sie eine geringere Energie als der Vorläufer und können daher das elektrische Feld nicht passieren. Um mit diesem Gerätesetup die Reaktionsprodukte metastabiler Ionen untersuchen zu können, müssen bestimmte Scantechniken verwendet werden. Diese werden in den Kapiteln 2.5 und 2.6 näher beschrieben.

Die Fragmentierung von metastabilen H_2^+ -Ionen ist bereits seit 1925 bekannt [37]. Allerdings wurde hier noch von einem bimolekularen Prozess ausgegangen. Die erste richtige Beschreibung über den Ursprung und die massenspektrometrische Detektion metastabiler Ionen stammt von Hipple und Condon aus dem Jahr 1945 [38]. Aufbauend darauf begann die Untersuchung der unimolekularen Zerfallsreaktionen metastabiler Ionen [39]. Sie geben Einblicke in die Ionenstruktur und die Reaktionsmechanismen von Dissoziationsreaktionen. Da metastabile Ionen bis zu 10^8 Schwingungszyklen durchlaufen können, bis sie zerfallen [40], ist im Falle der Fragmentierung ihre innere Energie gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade verteilt, sodass nur die energetisch günstigsten Fragmentierungsreaktionen ablaufen können. Daraus lässt

sich schließen, dass nicht alle möglichen Fragmentierungsreaktionen für metastabile Ionen zugänglich sind, in einigen Fällen tritt lediglich ein Fragmentierungsprodukt eines metastabilen Vorläufer-Ions im Spektrum auf. Aufgrund der geringen inneren Energien laufen lediglich Reaktionen mit sehr kleinen Aktivierungsenergien wie Umlagerungsreaktionen ab. Häufig tritt bei isotopenmarkierten Verbindungen daher ein Auswaschen des Isotopenlabels (engl. *scrambling*) vor der Fragmentierung auf, da diese Prozesse für gewöhnlich eine geringe Aktivierungsenergie besitzen [41]. Weitere Faktoren, die das Ablaufen einer Reaktion verhindern können, sind beispielsweise zu stark geordnete Übergangszustände oder konkurrierende Fragmentierungswege, die energetisch günstiger sind. Häufig wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Zerfallsreaktionen metastabiler Ionen um einstufige Prozesse handelt, da die Wahrscheinlichkeit für das Ablaufen zweier konsekutiver Fragmentierungsreaktionen im Mikrosekundenbereich relativ klein ist. Für Steroide, Dinitrophenylhydrazone und einige weitere Verbindungen konnten allerdings zweistufige Fragmentierungsreaktionen metastabiler Ionen gezeigt werden [9], sodass bei den Zerfallsreaktionen metastabiler Ionen nicht von rein einstufigen Prozessen ausgegangen werden kann. In den 1980er Jahren konnten an Sektorfeldgeräten mit B-E-Geometrie eine Vielzahl solcher konsekutiver Fragmentierungsreaktionen für metastabile Ionen mit speziellen Scantechniken nachgewiesen werden [42].

Ein großes Problem bei der Strukturbestimmung gasförmiger Ionen ist, dass zwar grundsätzlich davon ausgegangen werden kann, dass zwei isomere, metastabile Ionen bei gleichem Fragmentierungsverhalten (Fragmentmuster und Intensitätsverhältnisse) strukturell gleich sind [43], die Intensität eines Fragmentsignals allerdings auch von der Verteilung der inneren Energie abhängt. Dadurch kann es zu deutlichen Unterschieden in den Intensitätsverhältnissen auch bei den Fragmenten identischer Ionen kommen [44]. Ist die Energiemenge jedoch ausreichend, um die Aktivierungsenergien der Fragmentierungsreaktionen zu überschreiten, bedeuten im Rahmen der Reproduzierbarkeit identische Fragmentspektren, dass die Ionen die gleiche Struktur besitzen. Dies kann dann allerdings auch ein Effekt von Isomerisierungen der Ionen sein, die innerhalb der Zeit ablaufen können, die den Ionen bis zur Fragmentierung zur Verfügung steht. Dadurch kann es zu identischen Spektren von bei der Ionisation strukturell unterschiedlichen Verbindungen kommen [45]. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen isomeren Ionen unterschiedlicher Struktur ist möglich, wenn unterschiedliche Fragmente in den Spektren der metastabilen Vorläufer auftreten.

2.5 MIKE-Spektrometrie

Die Untersuchung der Fragmentierungsreaktionen metastabiler Ionen mittels Sektorfeldgeräten inverser Geometrie kann über *Mass-analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry* (MIKE-Spektrometrie) erfolgen. Diese Messmethodik liefert die Fragmente von metastabilen Ionen, die im zweiten feldfreien Raum (2. FFR) zwischen Magnetsektor und elektrostatischem Sektor zerfallen (Abbildung 2.3). Dazu wird ein Vorläufer-Ion mit bekanntem m/z -Verhältnis mit dem Magnetsektor ausgewählt. Fragmentieren diese Vorläufer-Ionen im zweiten feldfreien Raum, wird die kinetische Energie des Vorläufers nach dem Impulserhaltungssatz auf die entstehenden Fragmente aufgeteilt. Dadurch besitzen die Fragmente eine von ihrem Impuls - und damit auch von ihrer Masse - abhängige geringere kinetische Energie als das Vorläufer-Ion. Die geladenen Fragment-Ionen können dann über das Durchstimmen des elektrostatischen Sektors nach ihrer kinetischen Energie aufgetrennt werden. Dabei durchlaufen sie den elektrostatischen Sektor bei niedrigeren Spannungen als der Vorläufer. Das entstehende Energiespektrum kann über Gleichung 2.14 die entsprechenden Masseninformationen der Fragmente liefern, da die Masse des Vorläufer-Ions sowie die Spannung, bei der es den elektrostatischen Sektor durchläuft, bekannt ist.

$$U_{\text{Fragment}} = \frac{m_{\text{Fragment}}}{m_{\text{Vorläufer}}} \cdot U_{\text{Vorläufer}} \quad (2.14)$$

Durch die inverse B-E-Geometrie ist das Erhalten der Masseninformation im Vergleich zu der E-B-Geometrie deutlich vereinfacht. In Geräten mit E-B-Geometrie ist lediglich die Aufnahme von *Ion Kinetic Energy*-Spektren (IKES) möglich. Auch hier können Masseninformationen erhalten werden, allerdings ist es durch den nachgeschalteten Magnetsektor nur möglich, die Masseninformationen der jeweiligen monoenergetischen Ionen nach Durchlaufen des elektrostatischen Sektors einzeln zu erhalten. In der Anwendung der Messmethodiken zeigen sich also Vorteile der vorgeschalteten Massenseparierung zur Bestimmung der Fragmentierungsreaktionen metastabiler Ionen. Die Fragmentensignale in MIKE-Spektren können durch bei der Fragmentierung freigesetzte kinetische Energie (*kinetic energy release*, KER) verbreitert sein (Kapitel 2.7).

2.5.1 Interferenzsignale

In MIKE-Spektren kann es zu Artefaktsignalen kommen. Diese werden als Interferenzsignale (*interference peaks*) bezeichnet. Sie entstammen dem Zerfall von metastabilen Ionen im ersten feldfreien Raum (Abbildung 2.3) und lassen sich im MIKE-Spektrum meist durch ihre geringe Halbwertsbreite und ihr Auftreten bei nicht sinnvollen m/z -Verhältnissen identifizieren [46].

Das Auftreten dieser Interferenzsignale kommt dadurch zustande, dass die Ionen im Magnetsektor nicht nach ihrem m/z -Verhältnis, sondern nach ihrem Impuls getrennt werden. Wird für ein MIKE-Experiment ein Vorläufer-Ion mit dem m/z -Verhältnis $[m_1]^+$ ausgewählt, so setzt sich der mit dem Magnetsektor gewählte Impuls aus der Masse m_1 und der Geschwindigkeit des Ions zusammen, die es aus dem vollständigen Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke erhalten hat. Zerfällt ein metastabiles Ion $[m_2]^+$ gemäß Gleichung 2.15, bevor es den Magnetsektor erreicht, so entsteht ein Fragment-Ion $[m_3]^+$ mit einer geringeren kinetischen Energie als der Vorläufer $[m_2]^+$.

$$[m_2]^+ \rightarrow [m_3]^+ + m_4 \quad (2.15)$$

Entspricht der Impuls des Fragment-Ions $[m_3]^+$ annähernd dem ausgewählten Impuls des Ions $[m_1]^+$, so kann $[m_3]^+$ den Magneten passieren. Dies ist der Fall, wenn Gleichung 2.16 erfüllt ist. Aufgrund der Impulsverteilung, die das Fragment-Ion $[m_3]^+$ durch den vorhergehenden Zerfall des metastabilen $[m_2]^+$ hat, muss Gleichung 2.16 nicht exakt erfüllt sein.

$$\frac{m_3^2}{m_2} = m_1 \quad (2.16)$$

Es ergibt sich hierbei eindeutig, dass nur dann Interferenzsignale auftreten können, wenn die Massen der Ionen $[m_2]^+$ und $[m_3]^+$ über der Masse des Ions $[m_1]^+$ liegen. Das Fragment-Ion $[m_3]^+$ kann entsprechend seiner kinetischen Energie das elektrostatische Feld passieren und ergibt im MIKE-Spektrum ein Signal bei einer scheinbaren Masse $m_{scheinbar}$.

$$m_{scheinbar} = \frac{m_3}{m_2} \cdot m_1 \quad (2.17)$$

Weitere Interferenzsignale können dadurch zustande kommen, dass das Fragment-Ion $[m_3]^+$ ebenfalls metastabil sein und im zweiten feldfreien Raum eine weitere

Fragmentierung durchlaufen kann [46] oder die Zerfälle metastabiler Ionen statt im ersten feldfreien Raum bereits innerhalb der Beschleunigungsstrecke auftreten [47].

2.6 *linked scan*-Techniken

Ein doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer mit inverser Nier-Johnson-Geometrie ermöglicht neben der Aufnahme von MIKE-Spektren eine Vielzahl an weiteren Messmethodiken, die es ermöglichen, die Zerfallsreaktionen von metastabilen Ionen zu untersuchen. Den meisten dieser Techniken ist gemein, dass das Magnet- und das elektrische Feld in einem feststehenden Verhältnis zueinander durchgestimmt werden. Dadurch wird zum einen der erste feldfreie Raum für Untersuchungen zugänglich, zum anderen ermöglicht dies die Aufnahme von Vorläufer-Ionenspektren. Um Zerfälle im Bereich der Ionenquelle während der Beschleunigung der Ionen durch das angelegte Potential zu untersuchen, kann ein Hochspannungsscan (HV-Scan) durchgeführt werden, bei dem die Beschleunigungsspannung durchgestimmt wird.

2.6.1 B^2E -*linked scan*

Über die B^2E -*linked scan*-Methode ist es möglich, die Vorläufer eines Fragment-Ions zu bestimmen, das im zweiten feldfreien Raum eines doppelfokussierenden Massenspektrometers mit inverser Geometrie gebildet wird (Abbildung 2.3). Sie wurde 1981 von Boyd, Porter und Beynon vorgestellt [17]. Grundbedingung für diese Technik ist die Möglichkeit der Massenselektion im ersten Sektor des Geräts. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt über ein simultanes Durchstimmen des magnetischen und des elektrischen Feldes. Dabei wird das Produkt aus dem Quadrat des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes auf einem konstanten Wert gehalten. Die Scankonstante ergibt sich aus den Werten für das Magnet- und das elektrische Feld, bei dem das zu untersuchende Fragment-Ion beide Sektoren passieren kann.

Für ein Fragment-Ion der Masse m_F ergibt sich für das Magnetfeld $B_F = k_1 \sqrt{m_2}$ und für das elektrische Feld $E_F = k_2 U_{acc}$ mit den Konstanten k_1 und k_2 und der Beschleunigungsspannung U_{acc} . Daraus ergibt sich für einen B^2E -*linked scan* die Scankonstante nach Gleichung 2.18.

$$B_F^2 E_F = k_1^2 m_2 k_2 U_{acc} \quad (2.18)$$

Ein Vorläufer dieses Ions mit der höheren Masse m_1 passiert das Magnetfeld bei $B_V = k_1 \sqrt{m_1}$. Aufgrund des konstanten $B^2 E$ -Produkts verringert sich das elektrische Feld nach Gleichung 2.21.

$$E_V = \frac{B_F^2 E_F}{B_V^2} \quad (2.19)$$

$$E_V = \frac{k_1^2 m_F k_2 U_{acc}}{k_1^2 m_V} \quad (2.20)$$

$$E_V = k_2 U_{acc} \frac{m_F}{m_V} \quad (2.21)$$

Wie aus dem vorangegangenen Kapitel 2.5 bekannt, wird ein Fragment-Ion mit dieser kinetischen Energie genau dann erzeugt, wenn ein Vorläufer mit m_V im zweiten feldfreien Raum zu einem Fragment mit m_F zerfällt. Dadurch ist die Transmission des Fragment-Ions durch den elektrostatischen Sektor unabhängig von der Masse des Vorläufers immer möglich. Es ergibt sich ein Spektrum, in dem alle Vorläufer des Fragment-Ions auftreten, indem die im zweiten feldfreien Raum gebildeten Fragment-Ionen des ausgewählten Masse-zu-Ladungsverhältnisses detektiert und dadurch Rückschlüsse auf dessen Vorläufer gezogen.

Bei dieser Methode werden Ionen diskriminiert, die beim Zerfall eine zusätzliche kinetische Energie erhalten haben. Dieses Verhalten führt zu sehr schmalen Signalen und dadurch einer verbesserten Auflösung.

Auch bei dieser Scantechnik können Artefaktsignale auftreten. Sie entstammen meist aus Zerfällen von Vorläufer-Ionen nicht zu m_F , sondern zu $(m_F \pm 1)$ [48].

2.7 Kinetic Energy Release

Bei den meisten Ionisationsprozessen wird mehr Energie auf das zu ionisierende Molekül übertragen, als zur Ionisation notwendig ist. Die gebildeten Ionen besitzen dadurch eine durch die Anregung erhaltene innere Energie, die zur Fragmentierung der Ionen führen kann. Die Überschussenergie E_{ex} des Vorläufer-Ions im Vergleich zu den Bildungswärmen der Produkte im Grundzustand setzt sich aus der Überschussenergie im Übergangszustand E_{ex}^\ddagger und der Aktivierungsenergie der Rückreaktion E_{0r} (Gleichung 2.22) zusammen. Dies ist in Abbildung 2.4 anhand des Potential-

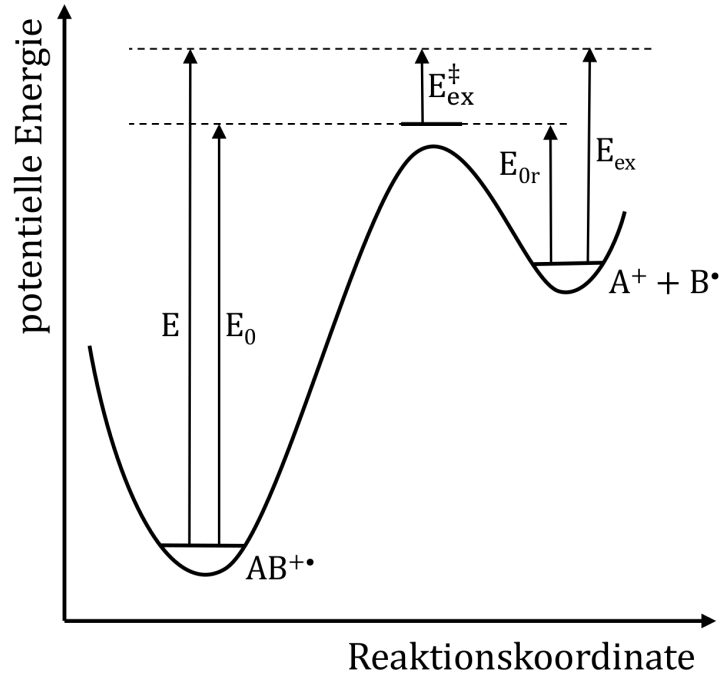


Abbildung 2.4: Potentialverlauf der Fragmentierungsreaktion $AB^{+\bullet} \rightarrow A^+ + B^\bullet$.

verlaufs der Fragmentierungsreaktion $AB^{+\bullet} \rightarrow A^+ + B^\bullet$ gezeigt. E_{0r} berechnet sich hierbei aus der Differenz der Bildungsenthalpien der Produkte und der Energie des Übergangszustandes.

$$E_{ex} = E_{ex}^\ddagger + E_{0r} \quad (2.22)$$

Die innere Energie der Ionen wird bei der Fragmentierung auf die Produkte aufgeteilt. Ein Großteil der Energie wird in Form von Schwingungsenergie E_{vib} an die Produkte abgeführt, was zu weiteren Fragmentierungsreaktionen führen kann. Die übrige Energie wird als Translationsbewegung der Fragmente relativ zu ihrem Schwerpunkt entlang der gebrochenen Bindung abgegeben. Diese freigesetzte kinetische Energie wird als *kinetic energy release* (KER) bezeichnet. Durch eine isotrope Verteilung der Moleküle und dadurch auch der brechenden Bindung wird die kinetische Energie in jede Raumrichtung abgegeben. Messtechnisch lässt sich lediglich die freigesetzte kinetische Energie in und entgegen der Flugrichtung der Ionen erfassen und führt zu der in den MIKE-Spektren beobachteten Signalverbreiterung.

Da der KER von der Überschussenergie des Edukt-Ions abhängt, ergibt sich aus Gleichung 2.22 der Beitrag von zwei Größen zum KER. Sowohl die Überschussenergie des Übergangszustands E_{ex}^\ddagger als auch die Aktivierungsenergie der Rückreaktion E_{0r} werden bei der Fragmentierung in innere Energie der Produkte und Translationsenergie aufgeteilt. Der beobachtete KER setzt sich also aus einem Anteil der Überschussenergie des Übergangszustandes und einem Anteil der Aktivierungsreaktion der Rückreaktion zusammen. Der Anteil beider Größen am beobachteten KER zeigt sich daran, dass auch bei Reaktionen ohne rückwärtige Aktivierungsenergie ein KER beobachtet wird. E_{ex}^\ddagger wird demnach immer als Schwingungsenergie und als Translationsenergie an die Fragmente abgegeben (Gleichung 2.23). Nur im Sonderfall der Fragmentierung eines zweiatomigen Ions, bei der sowohl das ionische als auch das neutrale Produkt Atome sind, wird die gesamte Überschussenergie als kinetische Energie abgegeben. Ansonsten findet sich immer ein Anteil der Überschussenergie als innere Energie der Produkte wieder.

$$E_{ex}^\ddagger = E_{vib} + E_{trans} \quad (2.23)$$

Für mehratomige Ionen ergibt sich eine einfache empirische Beziehung zwischen der Translationsenergie E_{trans} , der Überschussenergie des Übergangszustandes E_{ex}^\ddagger und den Freiheitsgraden s des Ions.

$$E_{trans} = \frac{E_{ex}^\ddagger}{\alpha \cdot s} \quad (2.24)$$

Der empirische Faktor α beträgt 0.44 [49].

Aus Gleichung 2.24 ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil von E_{ex}^\ddagger , der in E_{trans} umgewandelt wird, mit steigender Anzahl an Freiheitsgraden und damit bei steigender Größe des Ions abnimmt. Dieser Effekt wird *degrees of freedom*-Effekt genannt.

Bei sehr großen Ionen wird der Anteil an übertragener Translationsenergie aus der Überschussenergie des Übergangszustandes sehr klein. Gemäß Gleichung 2.22 muss die beobachtete freigesetzte Translationsenergie folglich aus der Aktivierungsenergie der Rückreaktion stammen. Auch hier kann der Anteil, der als Translationsenergie frei wird, über eine empirische Beziehung abgeschätzt werden.

$$E_{trans} = \beta E_{0r} \quad (2.25)$$

Der empirische Faktor β liegt zwischen 0.2 und 0.4 und lässt sich in vielen Fällen mit $1/3$ annähern [50].

Der Anteil des KERs, der aus der Aktivierungsenergie der Rückreaktion stammt, hängt von der Energetik und Dynamik der ablaufenden Fragmentierung ab, während der Teil des KERs aus der Überschussenergie des Übergangszustandes von der inneren Energie des Vorläufers und damit von der Lebenszeit der Ionen abhängt. So zeigt sich bei Reaktionen ohne rückwärtige Aktivierungsenergie wie homolytischen Bindungsbrüchen eine starke Abhängigkeit der freigesetzten kinetischen Energie von der Lebenszeit der Ionen, da fast der gesamte Beitrag zum KER aus der Überschussenergie des Übergangszustandes stammt. Bei Fragmentierungen, in denen neue Bindungen gebildet werden und die dadurch mit großer Wahrscheinlichkeit eine hohe rückwärtige Aktivierungsenergie besitzen, ist nahezu keine Abhängigkeit von der Lebenszeit der Ionen zu beobachten. Hier stammt der Großteil der freigesetzten kinetischen Energie aus der Aktivierungsenergie der Rückreaktion, während der Beitrag der Überschussenergie des Übergangszustandes vernachlässigt werden kann [51]. Dies ist besonders bei sehr langsamen Reaktionen metastabiler Ionen der Fall. Über den Anteil der rückwärtigen Aktivierungsenergie, der als kinetische Energie in Form des KERs freigesetzt wird, lassen sich Rückschlüsse auf die Eigenschaften der durchlaufenen Übergangszustände ziehen [52], sodass sich Modellvorstellungen über den Ablauf chemischer Reaktionen überprüfen lassen [53]. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass bei steigender Ordnung des aktivierten Komplexes der Anteil der rückwärtigen Aktivierungsenergie zunimmt, der zur freigesetzten kinetischen Energie beiträgt [54]. Über die freigesetzte kinetische Energie lassen sich also Aussagen über die Potentialhyperfläche zwischen dem Übergangszustand und den Fragmentierungsprodukten treffen [40, 55].

Eine weitere Möglichkeit, Rückschlüsse auf die Höhe der rückwärtigen Aktivierungsenergie und den Mechanismus der ablaufenden Fragmentierungsreaktion zu ziehen, ist die beobachtete Form der Fragmentensignale (Abbildung 2.5). Bei Fragmentierungsreaktionen, die nahezu keine Aktivierungsenergie der Rückreaktion besitzen, treten gaussförmige Signale auf. Die beobachteten KER-Werte liegen zwischen 0 meV und 100 meV. Dies ist beispielsweise bei homolytischen Bindungsbrüchen von Radikalkationen der Fall, da hier die entstehenden Ionen und Radikale nahezu ohne Aktivierungsenergie rekombinieren können. Bei mittlerer Aktivierungsenergie der Rückreaktion kommt es zu erhöhten KER-Werten von 100 meV bis 500 meV und

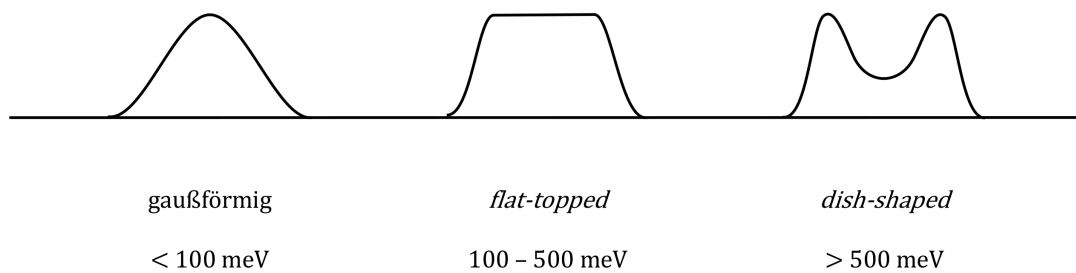


Abbildung 2.5: Auftretende Signalformen in den Spektren metastabiler Ionen mit Angabe der zugehörigen Werte der freigesetzten kinetischen Energie.

dadurch zur Ausbildung von *flat-topped*-Signalen. Überschreiten die gemessenen Werte für den KER 500 meV, kann von hohen rückwärtigen Aktivierungsenergien ausgegangen werden. Experimentell lassen sich hier *dish-shaped*-Signale beobachten. Die Abflachung der Signalspitze bei *flat-topped*-Signalen und das Minimum der *dish-shaped*-Signale stammt aus der Diskriminierung von Fragment-Ionen, bei denen die kinetische Energie in einem Winkel zur Flugrichtung frei wird, durch die endliche Spaltgröße des Austrittsspalts. Der Effekt wird stärker, je größer die freigesetzte kinetische Energie, je schmaler der Austrittsspalt und je größer der Abstand zwischen Fragmentierungsort und Austrittsspalt ist. Sowohl *flat-topped*-als auch *dish-shaped*-Signale deuten auf Umlagerungsreaktionen oder die Bildung thermodynamisch begünstigter neutraler Produkte hin [16].

Das Auftreten von überlagerten Signalen ist ein Hinweis auf konkurrierende Fragmentierungsmechanismen mit unterschiedlichen Übergangszuständen. Die entstehende Signalform ist dann eine Mischung aus den verschiedenen Signalformen, die durch die unterschiedlichen Mengen an freigesetzter kinetischer Energie auftreten. 1972 konnte dies erstmals am Beispiel der Fragmentierung von Anisol gezeigt werden [51]. Überlagerte Signale bei der Fragmentierung von Molekül-Ionen sind ein Zeichen für konkurrierende Fragmentierungsmechanismen, während bei der Fragmentierung eines metastabilen Fragment-Ions zwei unterschiedliche Fälle betrachtet werden müssen. Zum einen können die metastabilen Fragment-Ionen auf unterschiedlichen Reaktionswegen entstanden und dadurch Strukturisomere sein, denen unterschiedliche Fragmentierungskanäle zur Verfügung stehen. Zum anderen können die metastabilen

Fragment-Ionen strukturell identisch sein, aber über konkurrierende Mechanismen fragmentieren.

Um den *Kinetic Energy Release* aus den aufgenommenen MIKE-Spektren zu bestimmen, kann die Signalbreite der Fragmentsignale verwendet werden. Diese muss allerdings um die instrumentelle Signalverbreiterung korrigiert werden. Das kann gemäß Gleichung 2.26 über die Signalbreite des Vorläufers geschehen [56].

$$\Delta U_{\text{Fragment,korrigiert}} = \sqrt{\Delta U_{\text{Fragment}}^2 - \Delta U_{\text{Vorläufer}}^2} \quad (2.26)$$

Dabei bezeichnet ΔU die Signalbreite auf halber Signalthöhe.

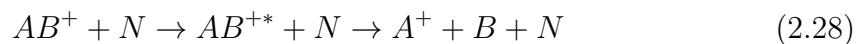
Strenggenommen müsste eine mathematische Dekonvolution durchgeführt werden. Da aber die Vorläufer-Ionen eine annähernd gaussförmige Signalform haben und ihre Signalbreiten klein im Vergleich zu den Signalbreiten der Fragmente sind, ist die Signalbreitenkorrektur nach Gleichung 2.26 unter normalen Bedingungen ausreichend [55].

Unter Berücksichtigung dieser Korrektur lässt sich der KER-Wert auf halber Signalthöhe $T_{0.5}$ in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_{acc} und der Position des Fragmentsignals im MIKE-Spektrum U_{Signal} nach Gleichung 2.27 berechnen.

$$KER = T_{0.5} = \frac{m_{\text{Fragment}} \cdot z_{\text{Vorläufer}} \cdot e \cdot U_{\text{acc}}}{16 \cdot m_{\text{Neutrales}}} \cdot \left(\frac{\Delta U_{\text{Fragment,korrigiert}}}{U_{\text{Signal}}} \right)^2 \quad (2.27)$$

2.8 Stoßaktivierung

Der größte Anteil der Ionen, die die Ionenquelle verlassen, sind stabile Ionen, die auf ihrem Weg durch den Massenanalysator nicht zerfallen. Durch Stoßaktivierung (engl. *collisional activation*, CA) mit einem geeigneten neutralen Stoßgas wie Wasserstoff, Helium, Stickstoff oder Argon können diese Ionen jedoch angeregt und fragmentiert werden. Bei der ablaufenden Stoßanregung handelt es sich um eine bimolekulare Energieübertragung mit folgendem unimolekularen Zerfall des angeregten Ions (Gleichung 2.28).



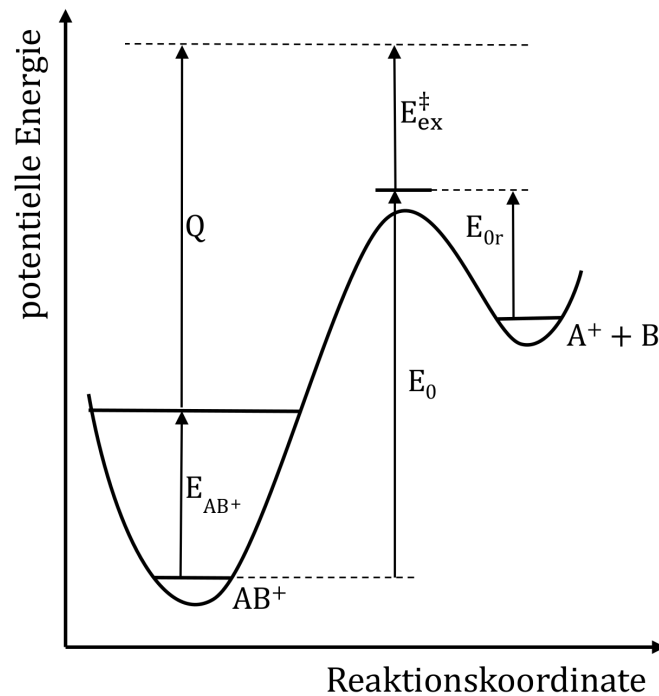


Abbildung 2.6: Potentialverlauf der Fragmentierungsreaktion $AB^+ \rightarrow A^+ + B$ nach Stoßaktivierung mit der beim Stoß übertragenen Energie Q .

Eine sinnvolle Aussage über die entstehenden Fragmente kann nur getroffen werden, wenn der Vorläufer der Fragmente bekannt ist. Dazu müssen die Ionen AB^+ massenselektiert werden, bevor sie in einer Stoßzelle über inelastische Stöße mit den neutralen Gasteilchen N zu AB^{+*} angeregt werden und anschließend dissoziieren. Beim Stoß kommt es zur Umwandlung von Translationsenergie in innere Energie, die im angeregten Ion, ähnlich wie nach der Elektronenionisation, auf die internen Freiheitsgrade verteilt wird. Daher kann die QET auf alle ablaufenden Reaktionen angewendet werden. Die innere Energie der angeregten Ionen ergibt sich aus der inneren Energie vor der Stoßanregung E_{AB^+} und der bei der Anregung in innere Energie umgewandelte Translationsenergie Q (Abbildung 2.6). Die aufgrund der Stoßaktivierung erhöhte Überschussenergie im Übergangszustand E_{ex}^\ddagger führt zu einer verstärkten Freisetzung von kinetischer Energie bei der Fragmentierung und dadurch zu breiteren Signalen [57].

Die Erzeugung der stoßinduzierten Fragmente findet in einem der feldfreien Räume des Massenspektrometers statt (Abbildung 2.3). Daher lassen sich stoßinduzierte Fragmente mit denselben Messtechniken untersuchen, die auch zur Detektion der Fragmente metastabiler Ionen verwendet werden. Somit können auch unimolekulare Prozesse metastabiler Vorläufer-Ionen verstärkt werden, wodurch es zur Überlagerung der Fragmentsignale aus den beiden unterschiedlichen Prozessen kommt. Aufgrund der Umwandlung von kinetischer Energie in innere Energie bei der Stoßaktivierung ist das Signal gegenüber dem Signal des unimolekularen Prozesses zu kleineren Energien verschoben. Aus diesem Unterschied kann die beim Stoß übertragene Energie Q abgeschätzt werden [16]. Durch Anlegen eines Potentials an die Stoßzelle in Sektorfeldgeräten mit inverser Nier-Johnson-Geometrie können die stoßinduzierten Fragmente beschleunigt oder abgebremst werden, wodurch eine Verschiebung des Signals relativ zum Fragmentensignal, das aus dem unimolekularen Prozess entstanden ist, im MIKE-Spektrum auftritt [58].

Bei der stoßaktivierten Fragmentierung von Ionen handelt es sich um eine wertvolle Methode, mit der Informationen über die Struktur und die Fragmentierungsmechanismen dieser Ionen erhalten werden können. Aus den Fragmentierungsspektren metastabiler Ionen ist dies aufgrund der geringen inneren Energien oft nur unzureichend möglich. Über den Stoßprozess wird so viel Energie auf die Ionen übertragen, dass die innere Energie der Ionen vor der Anregung vernachlässigbar klein ist und somit nahezu keinen Einfluss auf die entstehenden Fragmentspektren besitzt [59]. Bei großen inneren Energien tritt eine größere Anzahl an Fragmenten auf, wohingegen sich in den Spektren metastabiler Ionen häufig nur sehr wenige Signale finden. Unter Stoßaktivierung finden auch Fragmentierungsreaktionen wie einfache Bindungsbrüche statt, die kombiniert mit Isotopenmarkierungsexperimenten hilfreiche Hinweise auf die Struktur der Ionen liefern können.

2.9 Quantenchemische Rechnungen

Um die elektronischen Strukturen und Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Ionen in Grund- und Übergangszuständen zu bestimmen und daraus zusätzliche Informationen über Reaktionsmechanismen zu erhalten, werden quantenchemische Rechnungen angewendet. Die dafür verwendeten Methoden basieren auf Lösung der

zeitunabhängigen Schrödingergleichung [60] für die Elektronen in einem Molekül (Gleichung 2.29) mit dem Hamiltonoperator \hat{H} , der Wellenfunktion Ψ und dem Energieeigenwert E .

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \text{ mit } \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (2.29)$$

Eine Lösung der Schrödingergleichung ist nur für einfache Systeme exakt möglich, für größere Systeme muss eine Näherung erfolgen [61]. Die Näherung kann über *ab initio* oder semiempirische Methoden erreicht werden. Mit *ab initio* Methoden wird die Schrödingergleichung über verschiedene Näherungen und Vereinfachungen quantenmechanisch für alle Elektronen gelöst. Gerade für größere Systeme ist diese Methode daher sehr zeitaufwendig.

Im Gegensatz zur *ab initio* Methode werden bei semiempirischen Verfahren nur die Valenzelektronen betrachtet und die restlichen Elektronen durch experimentell bestimmte Parameter in die Rechnung mit einbezogen. Auch Elemente des Hamilton-Operators werden über Parameter so angepasst, dass die Berechnung spezieller Eigenschaften eines Moleküls gut mit experimentellen Daten oder *ab initio* Methoden übereinstimmt.

Eine grundsätzliche Herausforderung bei semiempirischen Methoden ist die Bestimmung von Näherungsverfahren, um die Elektronenkorrelation in den Molekülorbitalen für die Valenzelektronen ausreichend genau anzunähern. Eine Vernachlässigung der Überlappungsintegrale bei der Elektronenkorrelation führt zu Ergebnissen, die von kleinen Veränderungen der Atomorbitale beeinflusst werden und daher die experimentellen Daten nicht gut wiedergeben können. Eine Möglichkeit der Verbesserung ist die NDDO-Methode (*neglect of diatomic differential overlap*) [62], bei der nur die Produkte von Orbitalen unterschiedlicher Atome bei Berechnung der Elektronenabstoßungsintegrale vernachlässigt werden. Eine der ersten auf der NDDO beruhenden Methoden ist die MNDO (*modified neglect of differential overlap*), die geeignet ist, um Moleküleigenschaften zu berechnen [63]. Ein großer Nachteil der MNDO ist, dass Wasserstoffbrückenbindungen nicht beschrieben werden können. Über Berücksichtigung von Kern-Kern-Wechselwirkungen in MNDO-basierten Methoden wie AM1 [64] oder PM3 [65] wird die Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungen verbessert. Zusätzlich liefern diese Methoden eine Optimierung weiterer Parameter wie die Ein-

beziehung der d-Orbitale der Hauptgruppenelemente [66] oder der Übergangsmetalle [67].

Die 2007 von Stewart vorgestellte PM6-Methode (*parametric method number 6*) vereint diese Modifikationen [68]. Sie basiert auf der NDDO-Methode und bezieht die zweiatomige Kern-Kern-Wechselwirkung [67] sowie die d-Orbital-Näherung [66] mit ein. Durch die systematische Parameteroptimierung der Hauptgruppenelemente und eine Einführung von Parametern für Übergangsmetalle wird die Parametrisierung von 70 Elementen erreicht und der Fehler in den Berechnungen reduziert.

Da die semiempirischen Methoden auf Parametern beruhen, die an experimentelle Daten angepasst sind, eignen sie sich zur Berechnung radikalischer Prozesse, die bei vielen *ab initio* Methoden nicht korrekt bestimmt werden können.

3 Experimentaltteil

In diesem Kapitel werden der Aufbau des verwendeten Geräts, die verwendeten Geräteparameter und die untersuchten Moleküle vorgestellt.

3.1 Aufbau des Experiments

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein doppelfokussierendes Sektorfeldgerät der Firma Vacuum Generators, das Micromass ZAB-2F, verwendet [69]. Wie in Abbildung 3.1 ersichtlich, handelt es sich dabei um ein Gerät mit inverser Nier-Johnson-Geometrie. Der magnetische Sektor (B) mit einem Radius von 30 cm befindet sich dabei vor dem elektrostatischen Sektor mit einem Radius von 38 cm. Neben der Aufnahme von EI- und CI-Massenspektren eignet sich das ZAB-2F aufgrund der inversen Geometrie für die MIKE-Spektrometrie und zur stoßaktivierten Dissoziation (CAD) massenselektierter Ionen. Zusätzlich können *linked scan*-Messungen durchgeführt werden, bei denen magnetisches und elektrostatisches Feld in festgelegten Verhältnissen zueinander gescannt werden (B/E , B^2/E oder B^2E).

Der Probeneinlass kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Flüssige und gasförmige Proben können über einen Septumeinlass ins Vorvakuum eingespritzt oder in einem Probengefäß im Vorvakuum vorgelegt und über ein Nadelventil dosiert in die Ionenquelle eingebracht werden. Bei schwer verdampfbaren Flüssigkeiten kann die Probenzuleitung geheizt werden. Feste Proben können über eine beheizbare Schubstange in die Ionenquelle eingebracht werden. Dabei wird die zu untersuchende Probe in einem Tiegel vorgelegt und der Probenaustritt bei zu hohen Verdampfungsraten mit einem Deckel gesteuert.

Das ZAB-2F wird mit einer Kombinationsionenquelle mit verstellbarem Austrittsspalt betrieben, die den Wechsel zwischen Elektronenionisation (EI) und chemischer Ionisation (CI) ermöglicht. Bei Elektronenionisation kann die kinetische Energie der Elektronen stufenlos zwischen 0 eV und 100 eV geregelt werden. Bei der chemischen

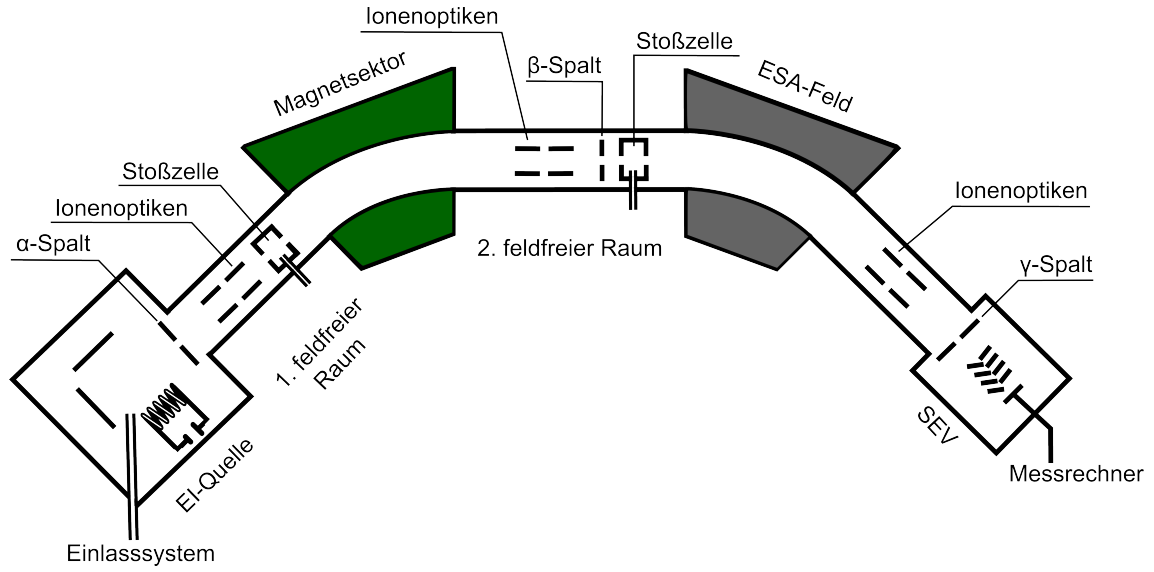


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Micromass ZAB-2F.

Ionisation kann sie in 50 V-Schritten zwischen 50 V und 500 V eingestellt werden. Die Beschleunigungsspannung der Ionen kann unabhängig von der Ionisationsmethode zwischen 1 kV und 8 kV in 1 kV-Schritten eingestellt werden.

Die Magnetfeldstärke wird über eine Hall-Sonde ausgelesen und reguliert. Das ZAB-2F ist mit Stoßzellen für Stoßaktivierungen im ersten und zweiten feldfreien Raum ausgestattet. Das Stoßgas wird dabei durch an ein Nadelventil gekoppelte Kapillaren in die entsprechende Stoßzelle eingebracht. Die Detektion der untersuchten Ionen kann nach Einfachfokussierung mit einem Channeltron oder nach Doppelfokussierung mit einem Sekundärelektronenvervielfältiger (SEV) erfolgen. Das analoge Signal kann um den Faktor 10^9 verstärkt werden, bevor es mit einer 16-Bit D/A Wandlerkarte digitalisiert und mit im Arbeitskreis erstellten LabVIEW-Programmen [70–72] ausgelesen wird. Diese Programme werden auch zur Steuerung des magnetischen und elektrostatischen Sektorfeldes verwendet.

Das Auflösungsvermögen R eines Sektorfeldgeräts wird über den Radius r_{Magnet} des Magnetsektors, die Breite des Eintrittsspalts S_E und des Austrittsspalts S_A bestimmt:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{r_{Magnet}}{S_E + S_A} \quad (3.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Auflösungsvermögen von $R \approx 1000$ erreicht, womit eine ausreichende Transmission von Vorläufer-Ionen für die MIKE-Spektrometrie gewährleistet wurde. Für das Auflösungsvermögen können deutlich höhere Werte von 80 000 erreicht werden [69, 73]. Die Energieauflösung der MIKE-Spektren beträgt $R \approx 800$.

3.2 Verwendete Experimentparameter

Alle EI-Spektren wurden mit 70 eV Elektronenenergie aufgenommen, der Anodenstrom wurde auf 200 μA geregelt. Die erzeugten Ionen wurden mit 6 kV aus der Ionenquelle beschleunigt. Um flugzeitabhängige MIKE-Spektren aufzunehmen, wurde die Beschleunigungsspannung zwischen 3 kV und 8 kV variiert. Die Quellentemperatur betrug 220 °C. Der Druck im Quellraum wurde während der Messungen auf $2 \cdot 10^{-6}$ mbar eingestellt, der Druck im Analysator betrug $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Für stoßaktivierte Messungen wurde Argon als Stoßgas verwendet. Dabei wurde die Intensität des Vorläufersignals über Zugabe von Stoßgas auf 50 % der Ausgangsintensität verringert. Der Druckanstieg in der Stoßzelle kann nur abgeschätzt werden, da sich lediglich ein Druckmesskopf am ESA-Feld befindet. Bei einer Reduktion der Vorläuferintensität auf 50 % der Ausgangsintensität betrug der Druck im ESA-Feld $p_{ESA} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Laut Griffiths [74] ist der Druck in der Stoßzelle um drei bis vier Dekaden höher als im ESA-Feld. Somit kann von einem Druck in der Stoßzelle von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-2}$ mbar ausgegangen werden. Die Reduktion der Vorläuferintensität wurde nach jeder Messung kontrolliert, um stabile Messbedingungen zu gewährleisten. Um die Abhängigkeit der Fragmentintensitäten von der zugeführten Stoßgasmenge zu untersuchen, wurde die Vorläuferintensität zwischen 10 % und 100 % der Ausgangsintensität variiert. Die gemessenen Massenspektren wurden mit der Kalibriersubstanz FC-5311-5 der Firma MasCom (Bremen) kalibriert. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (S/N) wurde bei der Aufnahme aller Spektren für jeden Datenpunkt über 50 Messungen gemittelt. Bei Aufnahme der MIKE- und B²E-Spektren wurde darauf geachtet, dass am Repeller der Ionenquelle keine Spannung anlag, um gleiche Messbedingungen zu erhalten.

Die erhaltenen MIKE- und B²E-Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit der Fragmentintensitäten normiert. Dazu wurde bei allen untersuchten Verbindungen

Tabelle 3.1: Übersicht über die Signale, auf die die Fragmentintensitäten in den MIKE- und B²E-Spektren der untersuchten Verbindungen normiert sind. V bezeichnet das jeweilige Vorläufer-Ion des Spektrums.

Vorläufer-Ion des Spektrums	auf 100% normiertes Fragmentsignal
M ⁺	[M-15] ⁺
[M-15] ⁺	[V-28] ⁺
[M-43] ⁺	[V-27] ⁺
[M-70] ⁺	[V-2] ⁺

der Hauptfragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe unter unimolekularen Bedingungen als Normierungsgrundlage verwendet (Tabelle 3.1). Bei der Normierung der Intensitäten in Spektren von Vorläufer-Ionen, die nicht aus dem Hauptfragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe stammen, wurde das intensivste Signal des Spektrums für die Normierung verwendet. Ebenso wurde bei der Normierung von Spektren der markierten Verbindungen verfahren, bei denen ein Auswaschen der Markierung auftrat.

Um die berechneten KER-Werte einordnen zu können, wurde ein Vergleich mit einem etablierten Standard, Allylmethylether, durchgeführt [75–77]. Das unter EI-Bedingungen gemessene MIKE-Spektrum ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Beim unimolekularen Zerfall dieser Substanz im zweiten feldfreien Raum treten im MIKE-Spektrum drei charakteristische Signale auf. Das Fragment mit m/z 71 entsteht durch Verlust eines Wasserstoffradikals (1 Da), das Fragment mit m/z 57 durch Abspaltung eines Methylradikals (15 Da) und das Fragment mit m/z 42 durch Verlust von Formaldehyd (30 Da).

Die Signale der Fragmente, die aus den Verlusten von 1 Da und 30 Da hervorgehen, zeigen eine Gauss-Form, während das Signal des Fragments, das 15 Da abgespalten hat, eine dish-shaped-Form zeigt. Die auf halber Peakhöhe bestimmten KER-Werte $T_{0.5}$ wurden nach Gleichung 2.27 berechnet. Die Peakbreitenkorrektur erfolgt nach Gleichung 2.26. Die KER-Werte wurden mit 2013 am selben Gerät bestimmten Werten [78] und mit Literaturwerten [75–77] verglichen.

Die ermittelten KER-Werte zeigen für alle drei Verluste eine Abweichung von ungefähr 20 % zu kleineren Werten sowohl von den 2013 bestimmten Werten als

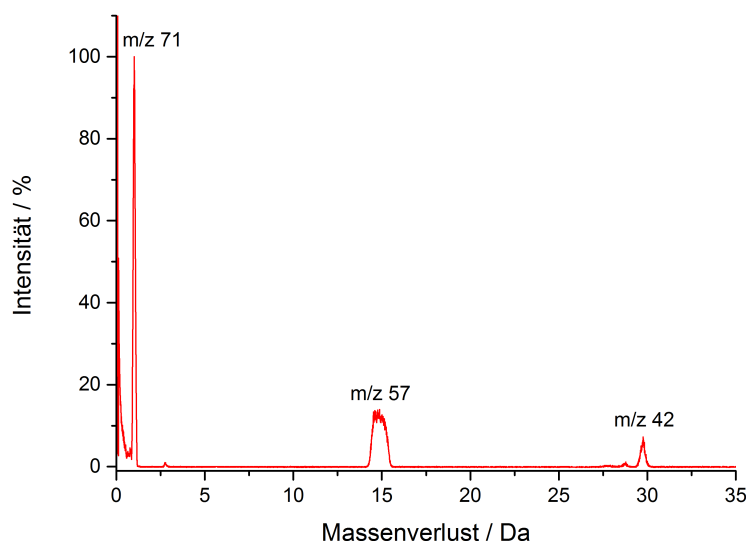


Abbildung 3.2: MIKE-Spektrum des M^+ von Allylmethylether (m/z 72).

auch von den Literaturwerten (Tabelle 3.2). Die 2013 am selben Gerät bestimmten KER-Werte hingegen zeigen im Rahmen der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten, lediglich der Wert für den Verlust von 15 Da liegt in zwei Fällen [75, 76] über und im dritten Fall [77] unter den Literaturwerten. Eine mögliche Erklärung für die kleineren KER-Werte im Vergleich zu den 2013 bestimmten Werten ist das verbesserte Vakuum im Analysator. 2013 betrug der Druck im Analysator $p_{ESA} = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar, er wurde durch Tausch der Dichtringe der Pumpen unter dem zweiten feldfreien Raum auf $p_{ESA} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar verbessert. Da sich der Druckmesskopf am ESA-Feld befindet, kann also bei der Messung aus dem Jahr 2013 [78] von einem erhöhten Druck im zweiten feldfreien Raum und damit einer leichten Stoßaktivierung bei den MIKE-Messungen ausgegangen werden. Stoßaktivierung führt zu einer zusätzlichen Signalverbreiterung und kann damit die erhöhten KER-Werte erklären. Das Verhalten, das bei der Bestimmung der KER-Werte aus den Messungen des Allylmethylethers beobachtet wurde, deckt sich mit Vergleichsmessungen verschiedener Substanzen vor und nach dem Dichtringtausch. Auch hier zeigte sich der Effekt der erniedrigten KER-Werte bei den Messungen mit verbessertem Vakuum. In der für den Literaturvergleich des Allylmethylethers zitierten Literatur findet sich keine Angabe des Analysatordrucks. Die hier gemachten

Tabelle 3.2: Literaturvergleich der bestimmten KER-Werte für Fragmentierungen des $M^{+\cdot}$ des Allylmethylethers.

m/z Fragment	Verlust / Da	$T_{0.5}$ 2017	$T_{0.5}$ 2013 [78]	$T_{0.5}$ Literatur [75]	$T_{0.5}$ Literatur [76]	$T_{0.5}$ Literatur [77]
71	1	96 ± 30	122 ± 34	114	136	120
57	15	365 ± 14	462 ± 15	425	443	491
42	30	17 ± 3	19 ± 3	21	21.5	21

Beobachtungen lassen aber darauf schließen, dass auch in diesen Fällen eine leichte Stoßaktivierung vorgelegen haben könnte. Aufgrund der systematischen Abweichungen, die sich durch das verbesserte Vakuum erklären und sich auch über weitere Vergleichsmessungen bestätigen lassen, kann davon ausgegangen werden kann, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für die freigesetzte kinetische Energie aus den MIKE-Spektren zuverlässig sind.

Der Fehler der berechneten KER-Werte wurde mittels Fehlerfortpflanzung von Gleichung 2.27 bestimmt. Er beträgt für die Abspaltung des Wasserstoffradikals 30 meV (31 %), für den Verlust des Methylradikals 14 meV (3 %) und für die Abspaltung von Formaldehyd 3 meV (18 %). Dabei wurde eine Ungenauigkeit beim Einstellen der Beschleunigungsspannung von ± 50 V und ein Fehler bei der Bestimmung von Signalbreite und -lage von ± 0.1 V angenommen. Der Fehler für den Wert der Beschleunigungsspannung wurde bewusst sehr groß gewählt, da der Wert für die Beschleunigungsspannung von vielen Faktoren beeinflusst wurde, die nicht im ausreichenden Maße quantifiziert werden können. Die Einstellung der Beschleunigungsspannung erfolgte mit einem stufenlos verstellbaren Drehknopf, dessen Skala auf 10 V abzulesen war. Allerdings besaß dieser Drehknopf einen Schlupf von 5 V. Zudem musste die Beschleunigungsspannung täglich nachgeregelt werden (bis zu 10 V), da sie von allen anderen einstellbaren Parametern des Gerätes beeinflusst wurde und ihr Wert somit von der jeweiligen Justage abhing. Um die Effekte eventueller weiterer Fehler ebenfalls zu berücksichtigen, wurde der Fehler auf ± 50 V veranschlagt. Auch der Fehler für die Signalbreite und -lage wurden deutlich größer angenommen, als die Messparameter vorgeben. Die Ansteuerung des ESA-Feldes erfolgte mit 0.01 V. Der jeweils eingestellte Wert wurde erst rückgelesen, bevor er vom Computer erfasst

und gespeichert wurde. Aufgrund der teils über 40 Jahre alten Elektronik des ZAB-2F und der verbauten Kabellänge inklusive Steckverbindungen kann diese Genauigkeit möglicherweise nicht erreicht werden. Ein weiteres Problem ist die Fehleranfälligkeit beim Ablesen der Signalbreite und -lage aus den Spektren. Aufgrund des Rauschens können diese Parameter teils nicht mit der eigentlich gegebenen Genauigkeit abgelesen werden. Daher wurde ein Fehler von ± 0.1 V gewählt. In Fällen, bei denen KER-Werte von sich überlagernden Signalen bestimmt wurden, wurde der Fehler für die Signalbreite mit ± 0.25 V angenommen, da hier der Signalverlauf nur über Fits angenähert werden konnte. Durch die Annahme dieser großen Fehler kann bei den für die KER-Werte bestimmten Fehlern von Maximalfehlern ausgegangen werden. Die Reproduzierbarkeit der KER-Werte lag immer innerhalb des Fehlerbereichs. Die große Divergenz in den Fehlern für die KER-Werte des Allylmethylethers ergibt sich aus Gleichung 2.27, die zur Berechnung der KER-Werte verwendet wurde. Sie ist dabei auf die Masse des abgespaltenen Neutralteilchens zurückzuführen. Je kleiner die Masse des abgespaltenen Teilchens ist, desto größer ist der Fehler des zugehörigen KER-Werts.

3.3 Energie- und Frequenzberechnungen

Die Berechnung der Energien und Frequenzen der Grund- und Übergangszustände wurden mit dem Programm Gaussian 09 durchgeführt [79]. Aufgrund der radikalischen Ionen und Intermediate sowie der auftretenden homolytischen Bindungsbrüche wurde die semiempirische PM6-Methode [68] verwendet. Sie basiert auf der NDDO-Methode und bezieht die zweiatomige Kern-Kern-Wechselwirkung und die d-Orbital-Näherung mit ein. Sie stellt einen guten Kompromiss zwischen Anwendbarkeit auf das untersuchte System, Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse und Rechenaufwand dar.

Mit der PM6-Methode wurden die Energien und Frequenzen der Edukte, Produkte und Übergangszustände von Fragmentierungsreaktionen bestimmt. Die Berechnung von Übergangszuständen erfolgte über die *quadratic synchronous transit*-(QST3)-Methode [80]. Dazu wurden die Strukturen des Edukts und des Produkts sowie ein möglicher Übergangszustand als Berechnungsgrundlage angegeben. Ausgehend vom vorgeschlagenen Übergangszustand wird durch parabolische Interpolation ein

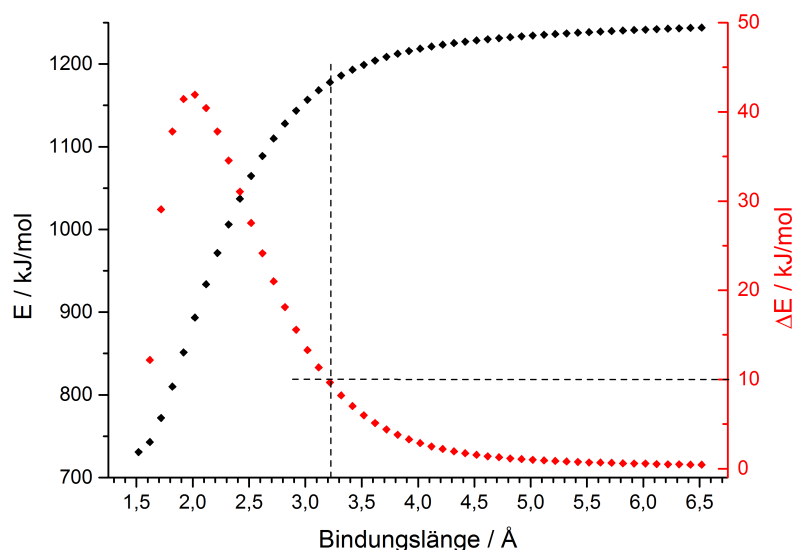


Abbildung 3.3: Abschätzung des Übergangszustands bei homolytischen Bindungsbrüchen ausgehend von einem relaxierten Scan (schwarz) der Bindung, die homolytisch gebrochen wird. Es wird die Struktur mit einer Bindungslänge gewählt, bei der die Differenz der Energie zur Struktur mit kleinerer Bindungslänge (rot) unter 10 kJ/mol liegt.

Sattelpunkt auf der Potentialfläche gesucht. Die Bestätigung der gefundenen Übergangszustände erfolgte über die auftretende negative Frequenz entlang der Reaktionskoordinate der gebrochenen Bindung. Zusätzlich war die Durchführung von *intrinsic reaction coordinate*-(IRC)-Rechnungen [81] möglich. Dabei muss die Energie des Systems in beide Reaktionsrichtungen sinken. Dieses Vorgehen ist vor allem für Umlagerungs- und Isomerisierungsreaktionen sowie die Berechnung von konzertierten Fragmentierungsreaktionen zielführend.

Für viele radikalische Fragmentierungsreaktionen aus Vorläufer-Ionen mit geradzahligem Elektronensystem konnte über die QST3-Methode kein Übergangszustand gefunden werden, bei dem die Energie in beide Reaktionsrichtungen abnahm. In diesen Fällen wurde ein relaxierter Scan der Reaktionskoordinate durchgeführt, die der Bindung entsprach, die homolytisch gebrochen werden sollte. Dabei wurde die Struktur für jede eingestellte Bindungslänge geometrieoptimiert und die energetisch günstigste Struktur ermittelt. Bei Verlängerung der Bindung steigt die Energie des

Systems an, bis sie bei einem ausreichend großen Abstand der Abgangsgruppe vom Ion aufgrund der nicht mehr vorhandenen Wechselwirkungen zwischen Radikal und Radikalkation konstant wird (Abbildung 3.3, schwarz). Um einen Übergangszustand zu bestimmen, wurde die Struktur gewählt, bei der die Energiedifferenz zur Struktur mit kleinerer Bindungslänge unter 10 kJ/mol lag (Abbildung 3.3, rot). Die Struktur des erhaltenen Übergangszustands wurde über eine Frequenzrechnung anhand der auftretenden negativen Frequenz entlang der Reaktionskoordinate der gebrochenen Bindung verifiziert.

3.4 Berechnung von Ratenkonstanten nach der RRKM-Theorie

Die Berechnung der energieabhängigen Ratenkonstanten erfolgte mit dem Programm *MassKinetics* (Version 1.17) [82]. Das Programm basiert auf der RRKM-Theorie (Kapitel 2.1) zur Berechnung der Ratenkonstanten. Gemäß Gleichung 2.2 muss die Aktivierungsenergie der Reaktion E_0 und die Anzahl der Zustände im Übergangszustand $N^\ddagger(E-E_0)$ und die Zustandsdichte $\rho(E)$ des Edukts mit der inneren Energie E bekannt sein. Diese Daten ergeben sich aus den quantenchemischen Rechnungen aus den bestimmten Energien und Frequenzen der Grund- und Übergangszustände der Ionen.

Die erhaltenen energieabhängigen Ratenkonstanten geben Rückschlüsse darüber, welche Fragmentierungsreaktionen im experimentell zugänglichen Zeitbereich ablaufen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Fragmentierungsreaktionen 15-20 μs nach der Ionisation untersucht, was einem $\log(k)$ von ca. 4.73 entspricht. Von den in Abbildung 3.4 gezeigten beispielhaften Ratenkonstanten einer Umlagerungsreaktion und eines homolytischen Bindungsbruchs findet unter diesen experimentellen Bedingungen der homolytische Bindungsbruch bevorzugt statt (grau hinterlegter Zeitbereich).

Zusätzlich kann anhand des Verlaufs der Kinetikkurven zwischen geordneten und lockeren Übergangszuständen unterschieden werden (Abbildung 3.4). Die blaue, steiler verlaufende Kurve ergibt sich aus der Fragmentierungsreaktion mit einem homolytischen Bindungsbruch, während die rote Kurve der Umlagerungsreaktion flacher verläuft. Dieses Verhalten führt dazu, dass homolytische Bindungsbrüche bei kurzen

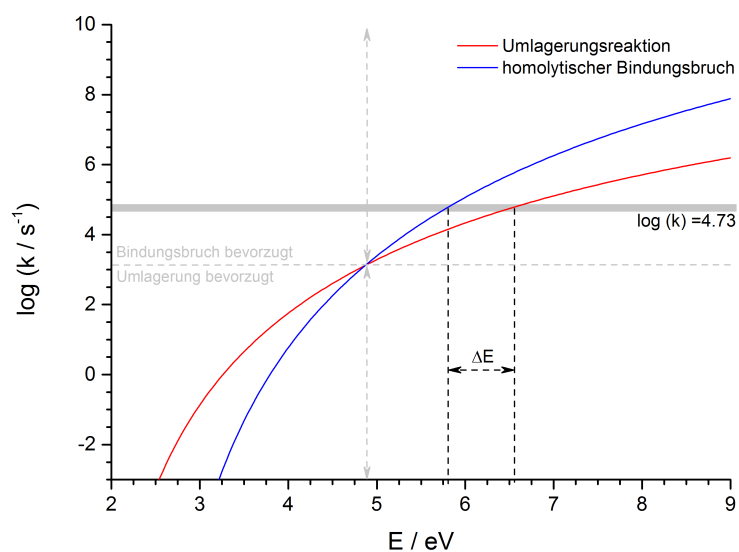
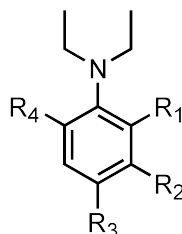


Abbildung 3.4: Energieabhängige Ratenkonstanten für eine Umlagerungsreaktion (rot) und einen homolytischen Bindungsbruch (blau). Im grau hinterlegten experimentell zugänglichen Zeitbereich ($\log(k) = 4.73$) ist der homolytische Bindungsbruch bevorzugt.

Reaktionszeiten bevorzugt beobachtet werden können und längere Reaktionszeiten zu einer vermehrten Produktbildung über Umlagerungsreaktionen führen.

3.5 Untersuchte Substanzen



- | | |
|------------------------------------|---|
| 1: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ | 6: $R_1 = R_2 = R_4 = H, R_3 = Et$ |
| 2: $R_1 = R_2 = R_4 = H, R_3 = Me$ | 7: $R_1 = Et, R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 3: $R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = Me$ | 8: $R_1 = R_4 = Et, R_2 = R_3 = H$ |
| 4: $R_1 = Me, R_2 = R_3 = R_4 = H$ | 9: $R_1 = n\text{-Pr}, R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 5: $R_1 = R_4 = Me, R_2 = R_3 = H$ | |

Abbildung 3.5: Strukturen der untersuchten Substanzen, die sich auf das *N,N*-Diethylanilingrundgerüst zurückführen lassen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen lassen sich alle auf das *N,N*-Diethylanilin zurückführen, das am aromatischen System einen oder zwei Alkylsubstituenten trägt. Eine Übersicht über die verwendeten Substanzen ist in Abbildung 3.5 gegeben. *N,N*-Diethylanilin (1) wurde von *Sigma-Aldrich* (Schnelldorf, Deutschland), *N,N*-Diethyl-*p*-toluidin (2), *N,N*-Diethyl-*m*-toluidin (3) und *N,N*-Diethyl-*o*-toluidin (4) sowie die monosubstituierten Verbindungen *N*-Ethyl-*p*-toluidin und *N*-Ethyl-*o*-toluidin von *TCI Deutschland* (Eschborn, Deutschland) bezogen und ohne weitere Aufreinigung für die Untersuchungen verwendet.

Für *N,N*-Diethyl-2,6-dimethylanilin (5), *N,N*-Diethyl-*p*-ethylanilin (6), *N,N*-Diethyl-*o*-ethylanilin (7), *N,N*-Diethyl-2,6-diethylanilin (8) und *N,N*-Diethyl-*o*-propylanilin (9) konnte keine kommerzielle Quelle gefunden werden. Diese Verbindungen wurden ausgehend vom jeweiligen Alkylanilin über die Alkylierung der NH_2 -Gruppe nach [83] synthetisiert.

Die Unterscheidung zwischen möglichen Fragmentierungsmechanismen erfolgte über Isotopenmarkierung der *N*-Ethylketten der Diethylaminoseitengruppen. Eine Übersicht über die verwendeten isotopenmarkierten Substanzen ist in Abbildung 3.6 gegeben. Sie waren ebenfalls nicht kommerziell erhältlich und wurden synthetisiert.

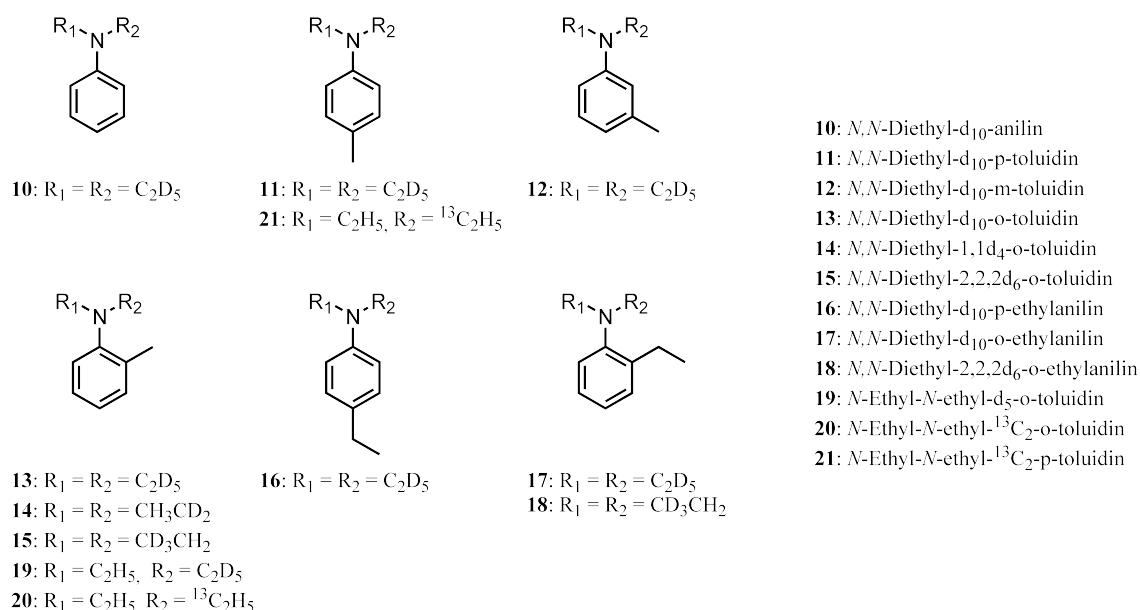


Abbildung 3.6: Strukturen der untersuchten isotopenmarkierten Substanzen.

3.5.1 Synthese der *N,N*-Diethylalkylaniline

Die Synthese der Verbindungen (5) - (21) erfolgte über Ethylierung der Amino-
gruppe mit Iodethan nach [83]. Die Reaktionsgleichung der Synthese ist in Abbil-
dung 3.7 dargestellt. Bei Synthese der Verbindungen (19) - (21) wurde von einem
N-Ethylanilin anstelle eines Anilins ausgegangen. Die Synthesevorschrift wurde davon
nicht beeinflusst. Die Edukte der Synthesen wurden von *TCI Deutschland* (Eschborn,
Deutschland) und die Reaktanden von *Sigma-Aldrich* (Schnelldorf, Deutschland)
bezogen und ohne weitere Aufreinigung für die Synthesen verwendet. Die Übersicht
über die eingesetzten Mengen der Edukte und Reaktanden der einzelnen Synthesen
ist in Tabelle A.1 gegeben.

Die Mischung aus Edukt, Reaktand und 2 g Kaliumcarbonat (14.5 mmol) wurde
in Ethanol (10 mL) für 18 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert
und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mit 10 mL Wasser aufgenommen und
dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Der Ether wurde i. Vak. entfernt.
Das erhaltene Produkt wurde über Säulenchromatographie gereinigt. Massenspek-
trometrische Untersuchungen zeigten, dass neben dem gewünschten disubstituierten
Produkt auch das monosubstituierte Produkt erhalten wurde. Aufgrund der bei

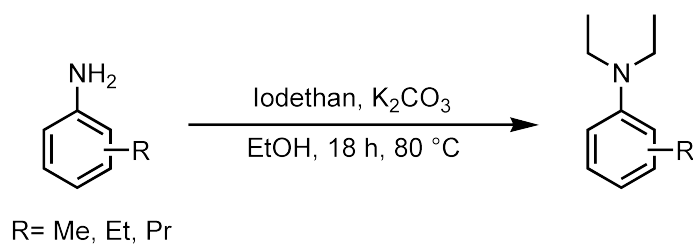


Abbildung 3.7: Synthese von *N,N*-Diethylalkylanilinen ausgehend vom jeweiligen Alkylanilin und Iodoethan.

den Untersuchungen durchgeführten Massenisolierung war eine weitere Aufreinigung nicht notwendig.

4 Fragmentierungsreaktionen von *N,N*-Diethyltoluidinen

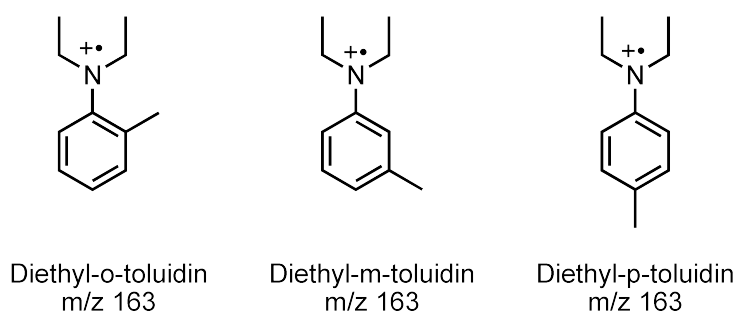


Abbildung 4.1: Strukturen der Radikalkationen der drei *N,N*-Diethyltoluidin-isomere.

Die Verbindungsklasse der *N,N*-Diethyltoluidine besteht aus drei Strukturisomeren, die sich nur in der Substitutionsposition der Methylgruppe am aromatischen System unterscheiden (Abbildung 4.1). Sie ähneln in ihrer Struktur sehr stark dem *N,N*-Diethylanilin¹, dessen Fragmentierungsverhalten unter EI-Bedingungen literaturbekannt ist [9]. Das Massenspektrum des Diethylanilins (Abbildung 4.2) wird vom m/z 134-Fragment-Ion² dominiert, das aus dem Verlust eines Methylradikals aus dem Molekül-Radikalkation hervorgeht. Das Fragment bei m/z 106 entspricht formell dem Verlust eines C₃H₇-Radikals (43 Da). Dieser Verlust lässt sich über die Untersuchung metastabiler Ionen den sequenziellen Verlusten von 15 Da (Methylradikal) und 28 Da (Ethen) zuordnen [9]. Der vollständige Verlust der Diethylaminoseitengruppe führt zum Fragment mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis 77. Eine Übersicht der auftretenden Fragmente ist in Tabelle A.2 gegeben.

¹Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethylanilin bezeichnet.

²Im Folgenden wird das m/z zur Benennung des jeweiligen Fragments verwendet und bezeichnet dabei immer ein Kation.

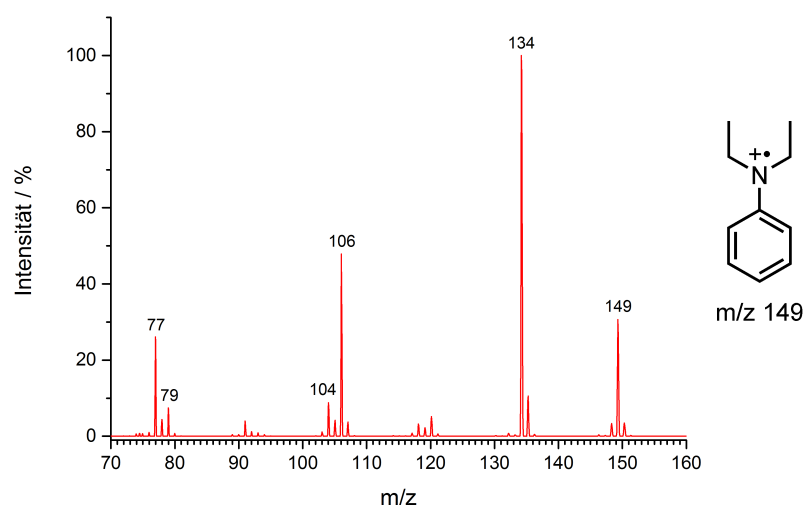


Abbildung 4.2: EI-Massenspektrum des *N,N*-Diethylanilins mit Struktur des Radikalkations.

Der Einfluss der ringständigen Methylgruppe auf die Massenspektren der untersuchten *N,N*-Diethyltoluidinverbindungen ist relativ klein (Abbildung 4.3). Die zusätzliche Methylgruppe führt zu einer Verschiebung der Masse-zu-Ladungsverhältnisse aller Fragmente um 14 Da. Der Verlust der Diethylaminoseitengruppe hat daher das Fragment-Ion bei m/z 91 zu Folge, was der Bildung eines Tropylium-Ions entspricht. Eine Übersicht der auftretenden Fragmente ist in den Tabellen A.3, A.4 und A.5 zu finden.

Das *N,N*-Diethyl-*m*-toluidin und das *N,N*-Diethyl-*p*-toluidin zeigen in ihrem Fragmentierungsverhalten keine signifikanten Unterschiede zum Diethylanilin. Auch hier sind die Fragmente nach Methylradikalverlust (m/z 148), C_3H_7 -Verlust (m/z 120) und Abspaltung der gesamten Diethylaminoseitengruppe (m/z 91) zu beobachten. Diese Fragmente treten auch im Massenspektrum des *N,N*-Diethyl-*o*-toluidins auf. Dort findet sich zusätzlich eine Intensitätssteigerung des m/z 118-Fragments (Verlust von 45 Da) bei gleichzeitiger Intensitätsverringerung des benachbarten m/z 120-Fragments (Verlust von 43 Da), was auf einen zusätzlichen Fragmentierungsweg hindeutet. Ein Ortho-Effekt bei der Fragmentierung von Anilinderivaten ist literaturbekannt [15]. Allerdings beschränkt sich in dieser Untersuchung die Diskussion des Ortho-Effekts auf Anilinderivate, die eine NH_2 -Gruppe besitzen und am aro-

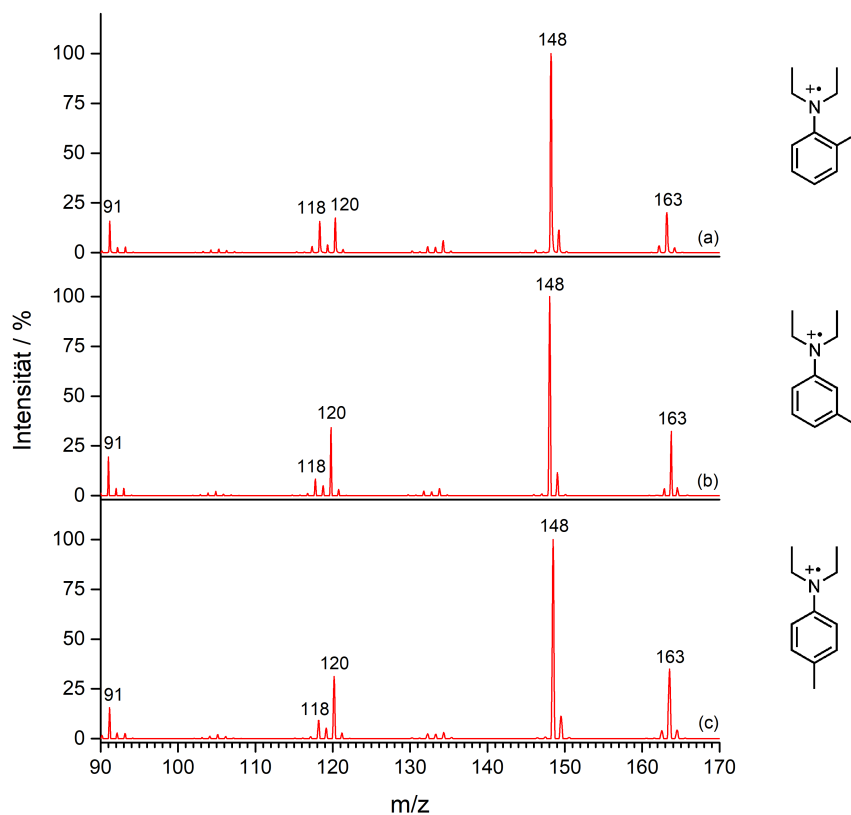


Abbildung 4.3: EI-Massenspektren der drei Diethyltoluidinisomere: (a) Diethyl-*o*-toluidin, (b) Diethyl-*m*-toluidin und (c) Diethyl-*p*-toluidin.

matischen System einen Substituenten tragen. Eine Betrachtung des Ortho-Effekts bei der Fragmentierung von *N*-Acylhaloanilinen wurde von Jariwala *et al.* durchgeführt [84]. Dabei zeigt sich ein deutlicher Intensitätsanstieg für den Verlust des Halosubstituenten als Radikal bei den ortho-Verbindungen. Dies ist auf die Bildung eines Fünfrings über das Sauerstoffatom der Acylfunktion am aromatischen System zurückzuführen. Für diethylsubstituierte Anilinverbindungen wurde der Ortho-Effekt bisher nicht untersucht. Aufgrund der Struktur und der reaktiven Eigenschaften der *N*-Ethylgruppen ist ein Ringschluss unter Abspaltung des Methylsubstituenten unwahrscheinlich. Zudem kann diese Fragmentierungsreaktion nicht den Intensitätsgewinn des *m/z* 118-Fragments, den formellen Verlust eines C_3H_9 -Radikals, erklären. Die Massenspektren der drei *N,N*-Diethyltoluidinisomere legen den Schluss nahe,

dass sich der Ortho-Effekt nicht auf die Fragmentierung des Molekül-Radikalkations, sondern auf den Zerfall eines Fragments auswirkt. Ein solches Verhalten ist in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Eine genauere Untersuchung dieser Vermutung wird im Folgenden über die Fragmentierung der metastabilen Ionen durchgeführt, da hierdurch die vorhandenen Fragmentierungswege der Verbindungen eindeutig nachvollzogen werden können. Um Fragmente, die durch den Einfluss des Methylsubstituenten am aromatischen System entstehen, von den reinen Diethylaminoseitengruppenfragmenten zu unterscheiden, wurde das Diethylanilin zusätzlich zu den drei Diethyltoluidinisomeren mittels MIKE-Spektrometrie untersucht.

4.1 Untersuchungen zum *N,N*-Diethylanilin

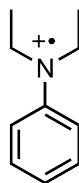


Abbildung 4.4: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethylanilins (m/z 149).

Die Strukturformel des Diethylanilins ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Im Zuge der Veröffentlichung des Massenspektrums wurden bereits über die im Massenspektrum auftretenden metastabilen Ionen mechanistische Schlüsse gezogen [9]. Dies wurde allerdings nur für die Bildung des m/z 134- und des m/z 106-Fragment-Ions durchgeführt. Aus den gezeigten Daten können die unterschiedlichen unimolekularen Zerfallswege des Diethylanilins abgelesen werden. Über die Zuordnung der Fragmentensignale der metastabilen Ionen im Massenspektrum ergeben sich zwei unterschiedliche Fragmentierungswege, die zum Abbau der Diethylaminoseitengruppe führen. Aussagen über die Intensitäten der einzelnen Fragmentierungsschritte und die ablaufenden Fragmentierungsmechanismen finden sich jedoch nicht. Eine Übersicht über die Fragmentierung der metastabilen Ionen mit den Masse-zu-Ladungsverhältnissen m/z 149, m/z 134 und m/z 106 ist in [78] gegeben. In dieser Arbeit lag eine geringe Stoßaktivierung des Systems vor, wodurch abweichende Erkenntnisse zu den hier

gezeigten Ergebnissen unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen gezogen wurden.

4.1.1 Unimolekulare Fragmentierung des Diethylanilins

Die MIKE-Spektren des Molekül-Radikalkations und der auftretenden Fragment-Ionen (Abbildung 4.5) bestätigen die literaturbekannten Fragmentierungswege des Diethylanilins [9]. Der Abbau der Diethylaminoseitengruppe findet über einen Haupt- und einen Nebenfragmentierungsweg statt. Beide Wege sind dabei vollkommen unbeeinflusst vom aromatischen System, da alle Verluste als reine Diethylaminoseitengruppenfragmente auftreten. In Abbildung 4.6 sind die Zerfallswege, ausgehend vom m/z 149- bis zum m/z 77-Ion, gezeigt, was einem Phenylring und damit dem vollständigen Verlust der Diethylaminogruppe entspricht. Die Fragmentierung des Phenyl-Kations (m/z 77) ist literaturbekannt [85] und wird daher hier nicht weiter betrachtet.

Der Hauptfragmentierungsweg ergibt sich aus den in den einzelnen MIKE-Spektren jeweils vorherrschenden Prozessen. Als erster Schritt findet dabei der Verlust eines Methylradikals aus dem Molekül-Radikalkation statt. Das entstehende Fragment-Ion (m/z 134) zeigt mit dem Verlust von Ethen (28 Da) ein für ein *Even-Electron*-System erwartetes Verhalten. Auch der Verlust von HCN (27 Da) aus dem m/z 106-Fragment folgt der *Even-Electron*-Regel [29]. Lediglich die Fragmentierung vom m/z 79- zum m/z 77-Fragment kann über zweimalige Abspaltung jeweils eines Wasserstoffradikals stattfinden, was nur über das B^2E -Spektrum des m/z 77-Fragments (Abbildung B.1 (e)) gestützt wird. Im MIKE-Spektrum des m/z 79-Vorläufer-Ions (Abbildung 4.5 (e)) zeigt sich kein Hinweis auf dieses Verhalten.

Der Nebenfragmentierungsweg führt ausgehend vom m/z 106- über das m/z 105- und m/z 104- zum m/z 77-Fragment. Das MIKE-Spektrum des m/z 106-Vorläufers (Abbildung 4.5 (c)) zeigt sowohl den Verlust eines Wasserstoffradikals (m/z 105) als auch die Abspaltung von H_2 (m/z 104). Die Intensitäten dieser Fragmente sind deutlich geringer als die des Hauptprozesses (m/z 79). Die Wahrscheinlichkeit, dass ein m/z 106-Fragment diesen Zerfallsweg einschlägt, ist relativ gering. Es ist möglich, dass es sich bei dem H_2 -Verlust auch um die aufeinanderfolgenden Verluste von zwei Wasserstoffradikalen handelt. Wird das B^2E -Spektrum des m/z 104-Fragment-Ions betrachtet, so zeigt sich lediglich das m/z 105-Ion als Vorläufer dieses Frag-

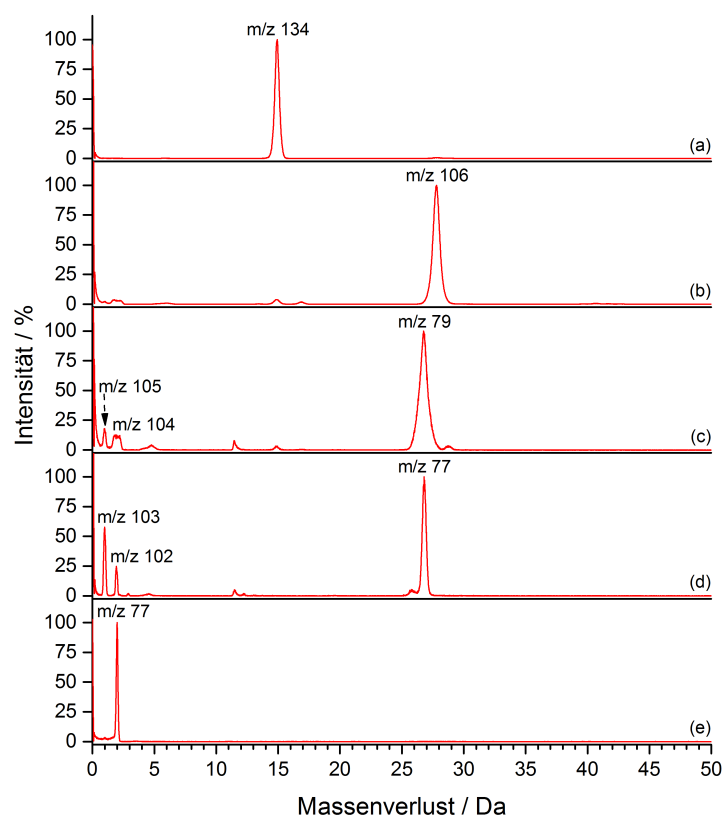


Abbildung 4.5: MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethylanilins: (a) m/z 149, (b) m/z 134, (c) m/z 106, (d) m/z 104, (e) m/z 79.

ments (Abbildung B.1 (c)). Daher kann von einem konsekutiven Verlust von zwei Wasserstoffradikalen ausgegangen werden. Allerdings scheinen diese Wasserstoffradikalabspaltungen sehr schnell nacheinander abzulaufen und sind für das System vermutlich energetisch günstiger als der Verlust von molekularem Wasserstoff mit einer einhergehenden Umlagerungsreaktion.

Ein weiterer Aspekt ist das nur mit verschwindend geringer Intensität auftretende m/z 104-Ion als Vorläufer des m/z 77-Fragments im entsprechenden B^2E -Spektrum (Abbildung B.1 (e)), obwohl das MIKE-Spektrum des m/z 104-Vorläufers eindeutig die Fragmentierung zum m/z 77-Fragment belegt. Nahezu alle Fragment-Ionen mit einem m/z 77 werden über den Hauptfragmentierungsweg, also über das m/z 79-Fragment, gebildet, wodurch dieser Vorläufer im Spektrum sehr intensiv auftritt. Es zerfällt

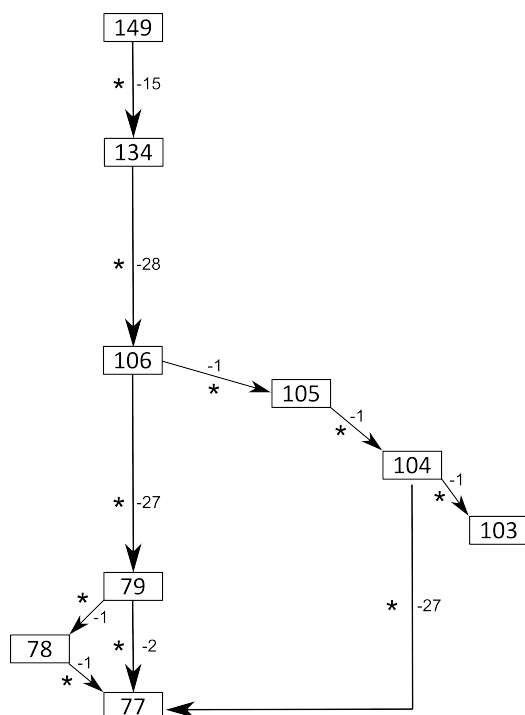


Abbildung 4.6: Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethylanilins ausgehend vom Molekül-Radikalkation (m/z 149). Unimolekulare Prozesse sind mit einem Stern markiert. Der vorherrschende Prozess des jeweiligen Vorläufer-Ions ist durch eine größere Pfeilspitze gekennzeichnet.

zwar ein Großteil der m/z 104-Fragment-Ionen zum m/z 77-Fragment, im Vergleich zum Hauptfragmentierungsweg ist die Anzahl dieser Ionen jedoch deutlich geringer. Die m/z 103- (Wasserstoffradikalverlust) und m/z 102-Fragmente (Abspaltung von H_2) im MIKE-Spektrum des m/z 104-Vorläufers (Abbildung 4.5 (d)) treten in keinem weiteren MIKE- (Abbildung 4.5) oder B^2E -Spektrum (Abbildung B.1) auf. Sie scheinen daher keinen großen Einfluss auf den Abbau der Diethylaminoseitengruppe zu haben und werden nicht weiter betrachtet.

4.1.2 Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethylanilins

Ein Großteil der Fragmentierungsmechanismen, die zum Abbau der Diethylaminoseitengruppe im Diethylanilin führen, sind literaturbekannt [86]. Beim Verlust des Methylradikals aus dem Molekül-Radikalkation handelt es sich um einen ein-

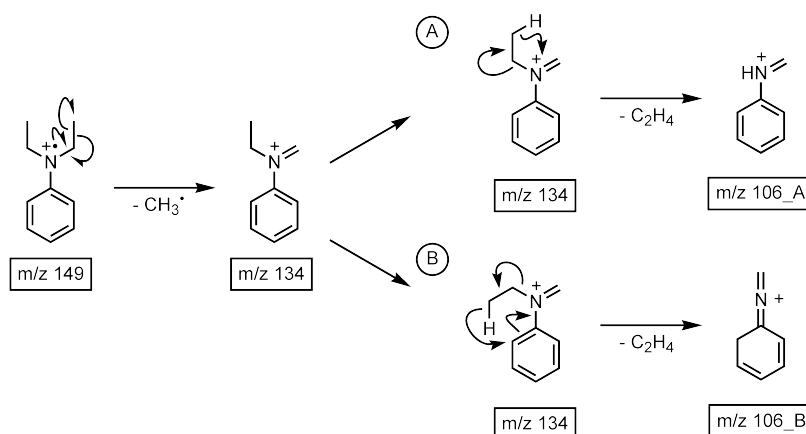


Abbildung 4.7: Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 15 Da aus dem m/z 149-Ion und 28 Da aus dem m/z 134-Fragment-Ion des Diethylanilins. A: Onium-Reaktion, B: McLafferty-ähnliche Umlagerung.

fachen radikalischen α -Bindungsbruch, der typisch für die Fragmentierung von aliphatischen Aminverbindungen ist (Abbildung 4.7, links).

Zum Verlust von 28 Da aus dem m/z 134-Vorläufer gibt es zwei mögliche Fragmentierungsmechanismen (Abbildung 4.7, rechts). Die Onium-Reaktion (Mechanismus A) ist dabei eine bei aliphatischen Alkylmethyleniminium-Ionen mit geradzahligem Elektronensystem häufig auftretende Fragmentierungsreaktion [87–89]. Dabei wird ein Wasserstoffatom der Ethylkette auf das Stickstoffatom übertragen und die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung gebrochen. Aufgrund der Kettenlänge der Ethylseitengruppe ist auch eine McLafferty-ähnliche Umlagerung möglich, bei der ein Wasserstoffatom der Ethylkette auf das aromatische System übertragen wird (Mechanismus B). Dadurch wird die Aromatizität des Ringsystems aufgehoben. Aus diesem Grund ist die Onium-Reaktion die mit größerer Wahrscheinlichkeit ablaufende Reaktion, was über semiempirische Rechnungen bestätigt wird. Die Aktivierungsenergie ist für beide Fragmentierungswege nahezu identisch (Abbildung B.2). Kinetisch zeigt sich jedoch für den experimentell zugänglichen Zeitbereich von 15–30 μ s eine Bevorzugung der Onium-Reaktion (Abbildung B.3). Der geringe Wert für die freigesetzte kinetische Energie von 47 ± 6 meV lässt ebenfalls auf Mechanismus A schließen, da bei einer Umlagerung des Wasserstoffatoms auf das Ringsystem über einen sechsgliedrigen Übergangszustand ein erhöhter KER-Wert zu erwarten wäre.

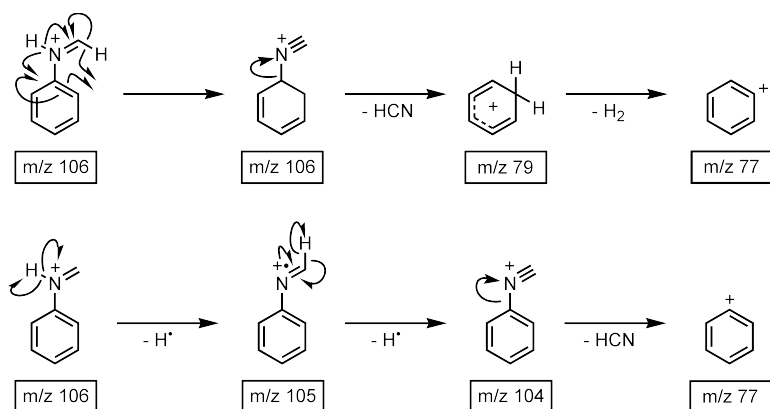


Abbildung 4.8: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für das m/z 106-Fragment-Ion und die daraus entstehenden Fragmente. Oben: Hauptfragmentierungsweg, unten: Nebenfragmentierungsweg.

Zusätzlich ist das über Mechanismus A gebildete m/z 106-Fragment in Bezug auf die folgenden Fragmentierungsreaktionen plausibler (Abbildung 4.8). Die Fragmentierungsreaktionen des Hauptfragmentierungswegs des m/z 106-Fragments des Diethylanilins (Abbildung 4.8, oben) werden ebenfalls bei den m/z 106-Fragmenten des *N*-Ethylanilins [90] und des *N*-Methylanilins beobachtet [91]. Die m/z 106-Fragmente des *N*-Ethylanilins und des *N*-Methylanilins entstehen über α -Bindungsbrüche in der Seitenkette am Stickstoffatom, sodass die Struktur m/z 106_A gebildet wird (Abbildung 4.7). Die für die Fragmentierungsreaktionen des m/z 106-Vorläufers des Diethylanilins bestimmten KER-Werte von 818 ± 61 meV für den H_2 -Verlust und 80 ± 6 meV für den HCN-Verlust sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Werten für die entsprechenden Verluste der m/z 106-Fragment-Ionen des *N*-Ethylanilins [90] und des *N*-Methylanilins [91]. Daher kann von einer vergleichbaren Struktur des Diethylanilinfragments ausgegangen werden. Für den Verlust von HCN aus dieser Struktur [91] sowie für den folgenden Verlust von H_2 aus einem m/z 79-Ion [92] finden sich mechanistische Betrachtungen in der Literatur. Aus Stabilisierungsgründen des radikalischen Intermediats wird beim Nebenfragmentierungsweg (Abbildung 4.8, unten) das Wasserstoffatom am Stickstoffatom mit größerer Wahrscheinlichkeit zuerst abgespalten. Das entstehende m/z 105-Fragment ist ein energetisch günstigeres Fragment als das Fragment, das durch den Verlust eines Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom gebildet wird. Insgesamt ist der Nebenfragmentierungsweg energetisch deutlich ungünstiger als der

Hauptfragmentierungsweg, was sich in den Fragmentintensitäten in den MIKE- und B²E-Spektren widerspiegelt.

Der hier gezeigte unimolekulare Abbau der Diethylaminoseitengruppe bildet die Grundlage für die weiteren Untersuchungen. Im Folgenden wird daher nur auf signifikante Unterschiede zu diesem Fragmentierungsverhalten eingegangen.

4.1.3 Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethylanilins

Nicht in allen unter Stoßbedingungen im zweiten feldfreien Raum aufgenommenen MIKE-Spektren des Diethylanilins lassen sich signifikante Unterschiede zum unimolekularen Fragmentierungsverhalten beobachten. So zeigt das Molekül-Radikalkation nur den Verlust eines Methylradikals, die zusätzlich hinzugefügte Energie durch Stöße mit Argon liefert keine weiteren Fragment-Ionen (Abbildung B.4 (a)).

Im MIKE-Spektrum des m/z 134-Vorläufers (Abbildung 4.9) zeigen sich Unterschiede zum unimolekularen Spektrum. Zusätzlich zu dem vorherrschenden Prozess des Ethenverlustes, der auch unter unimolekularen Bedingungen auftritt, werden hier Fragmentensignale bei Massenverlusten von 1 Da (m/z 133), 30 Da (m/z 104),

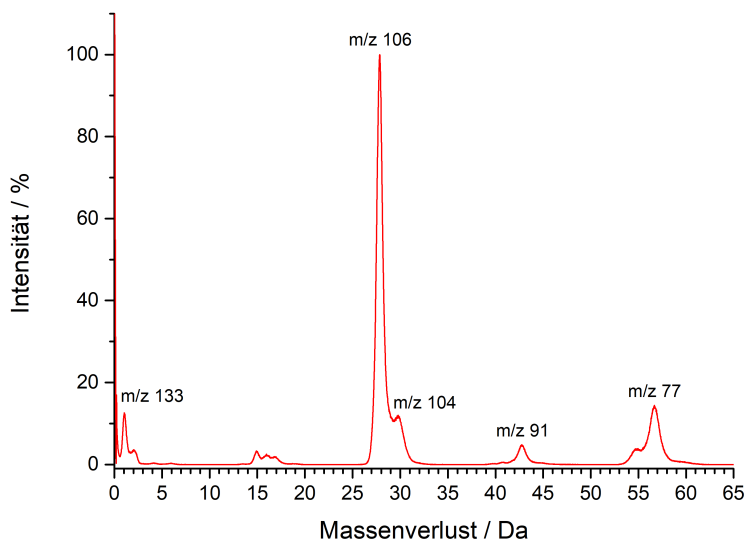


Abbildung 4.9: MIKE-Spektrum des m/z 134-Fragment-Ions des Diethylanilins unter Stoßbedingungen.

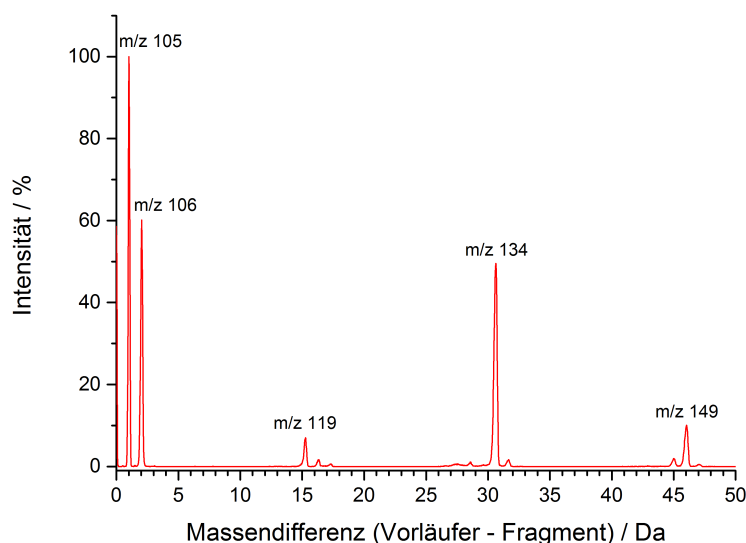


Abbildung 4.10: B^2E -Spektrum des m/z 104-Fragment-Ions des Diethylanilins unter Stoßbedingungen.

43 Da (m/z 91) und 57 Da (m/z 77) beobachtet. Eine Abspaltung von 30 Da kann über den Verlust von C_2H_6 erhalten werden, alternativ ist auch der konsekutive Verlust von zwei Methylradikalen oder Ethen und H_2 möglich. Der Verlust von 57 Da ergibt sich aus der Abspaltung des verbliebenen Anteils der Diethylaminoseitengruppe als Ethylmethylenamin. Eine Abspaltung von 43 Da entspricht formell einem C_3H_7 -Radikal. Aufgrund der Struktur des m/z 134-Ions ist der direkte Verlust eines Propylradikals nicht möglich. Da diese Abspaltung erst bei Stoßaktivierung zu beobachten ist, ist anzunehmen, dass durch die zusätzlich zugeführte Energie zwei Fragmentierungsschritte nacheinander ablaufen, sodass im Spektrum ein Signal bei dem summierten Massenverlust von 57 Da zu beobachten ist. Als Möglichkeit kommt der Verlust von Ethen (28 Da) und einem Methylradikal (15 Da) in Frage.

Bei Betrachtung der Fragmentintensitäten mit steigender Stoßgasmenge und damit steigender Menge an zugeführter Energie (Abbildung B.5), zeigt sich, beginnend bei einer Fragmentintensität von 0 %, ein nahezu linearer Anstieg für die drei Fragmente m/z 104, m/z 91 und m/z 77. Daraus lässt sich schließen, dass es sich um Fragmente handelt, die nur durch Stoßaktivierung entstehen [16]. Diese drei Fragmentierungen sind allem Anschein nach keine Prozesse, die miteinander in Konkurrenz stehen.

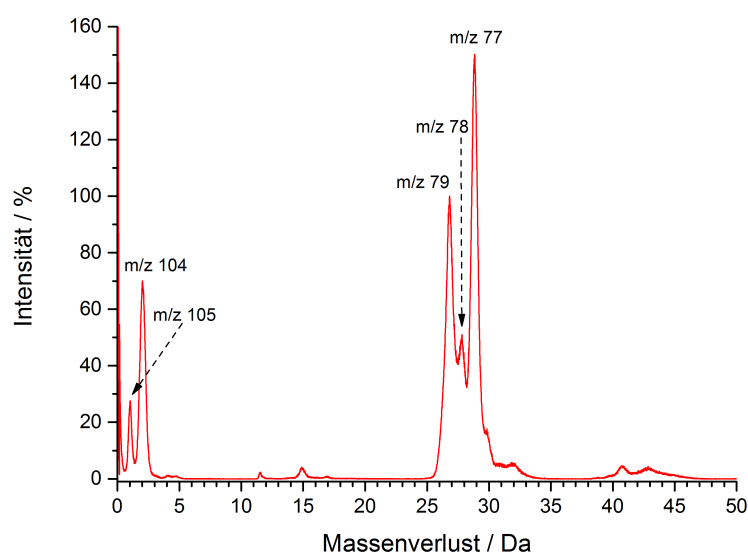


Abbildung 4.11: MIKE-Spektrum des m/z 106-Fragment-Ions des Diethylanilins unter Stoßbedingungen.

Aufgrund des relativen Intensitätsanstiegs im Vergleich zum m/z 106-Fragment lässt sich festhalten, dass die durch Stoßaktivierung zugänglichen Prozesse mit dem unimolekularen Prozess konkurrieren.

Der Verlust von 30 Da aus dem m/z 134-Vorläufer führt zur Bildung des m/z 104-Fragment-Ions. Bei Betrachtung der Vorläufer des m/z 104-Fragments zeigen sich neben dem m/z 105- auch das m/z 106- und das m/z 134-Ionen mit nennenswerter Intensität (Abbildung 4.10). Mit sehr kleiner Intensität wird ein Vorläufer bei einer Massendifferenz von 15 Da beobachtet (m/z 119). Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf einen möglichen zweistufigen radikalischen Prozess, der zum Gesamtverlust von 30 Da aus dem m/z 134-Vorläufer führt. Die Fragmentierungsreaktionen, die zum Verlust von 30 Da aus dem m/z 134-Ion führen, werden in Kapitel 4.1.4 näher betrachtet.

Das MIKE-Spektrum des m/z 104-Fragment-Ions (Abbildung B.4 (b)) zeigt ebenso wie unter unimolekularen Bedingungen hauptsächlich den Verlust von 27 Da (HCN), sodass hier von der gleichen Struktur des Fragments ausgegangen werden kann.

Zusätzliche Signale treten auch im MIKE-Spektrum des m/z 106-Vorläufer-Ions auf (Abbildung 4.11). Anders als im unimolekularen Spektrum ist nicht mehr der

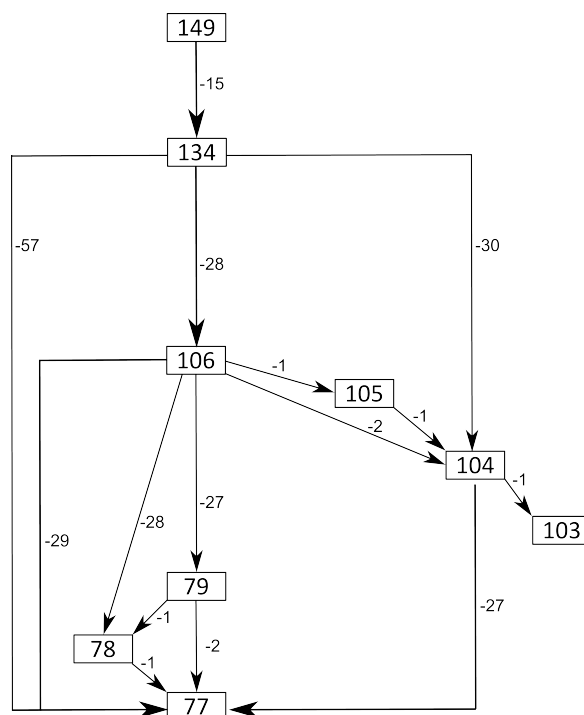


Abbildung 4.12: Stoßaktivierte Fragmentierungswege des Diethylanilins ausgehend vom Molekül-Radikalkation (m/z 149). Der vorherrschende Prozess des jeweiligen Vorläufer-Ions ist durch eine größere Pfeilspitze gekennzeichnet.

Verlust von 27 Da (HCN), sondern der Verlust von 29 Da der vorherrschende Prozess. Ebenfalls deutlich intensiver werden die m/z 105- und m/z 104-Fragmente beobachtet. Bei der Abspaltung von 29 Da handelt es sich um Methylinin ($H_2C=NH$). Es entsteht direkt das m/z 77-Fragment. Somit wird der verbliebene Rest der Diethylaminofunktion verloren. Der Verlust von HCN wird als zweitintensivstes Signal beobachtet. Das MIKE-Spektrum des daraus entstehenden m/z 79-Fragment (Abbildung B.4 (c)) zeigt wie unter unimolekularen Bedingungen den Verlust von 2 Da zum m/z 77-Fragment. Der Verlust von 28 Da aus dem m/z 106-Vorläufer, der zur Bildung des m/z 78-Fragments führt, entspricht der Abspaltung von einem CH_2N -Radikal. Dabei muss ein Wasserstoffatom von der Seitengruppe auf die ipso-Position des Ringsystems übertragen werden, sodass formell ein Benzol-Radikalkation entsteht.

In Abbildung 4.12 sind die Zerfallswege des Diethylanilins nach Stoßaktivierung gezeigt. Die Messdaten machen deutlich, dass der erste Fragmentierungsschritt konkurrenzlos ist. Ausgehend vom daraus entstehenden m/z 134-Fragment-Ion ergeben sich

verschiedene Fragmentierungswege, die zur Bildung des m/z 77-Fragments und damit dem Abbau der Diethylaminoseitengruppe führen. Der insgesamt dazu benötigte Verlust von 57 Da kann dabei über eine Vielzahl von konsekutiven Fragmentierungsschritten geschehen, wodurch acht ein- bis vierstufige Fragmentierungswege entstehen. Allgemein ist die Intensität der durch Stoßaktivierung gebildeten Fragmente relativ klein. Der unimolekulare Hauptfragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe liefert trotz Stoßaktivierung in weiten Teilen die vorherrschenden Prozesse in den MIKE-Spektren des Diethylanilins.

4.1.4 Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethylanilins

Durch Stoßaktivierung tritt bereits im MIKE-Spektrum des m/z 134-Fragment-Ions eine Auftrennung des Haupt- und Nebenfragmentierungswegs auf. Der Wert für die freigesetzte kinetische Energie für den Verlust von 28 Da ist durch die Stoßaktivierung mit 59 ± 6 meV gegenüber der unimolekularen Fragmentierung leicht erhöht (Tabelle A.7). Für den KER-Wert des 30 Da-Verlustes ergibt sich mit 165 ± 17 meV ebenfalls ein erhöhter Wert, der auf eine leicht erhöhte Rückreaktionsbarriere schließen lässt. Das kann entweder durch einen konzertierten Prozess oder durch den Verlust von mehreren neutralen Fragmentierungsprodukten geschehen.

Für den Verlust von 30 Da aus dem m/z 134-Vorläufer des Diethylanilins lassen sich drei mögliche Mechanismen formulieren. Diese sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Dabei erscheint der konsekutive Verlust von Ethen und H_2 (Mitte) sehr wahrscheinlich, da der erste Fragmentierungsschritt bereits unter unimolekularen Bedingungen als vorherrschender Prozess aus dem m/z 134-Vorläufer auftritt. Auch der Verlust von H_2 lässt sich unter unimolekularen Bedingungen aus dem m/z 106-Fragment-Ion beobachten. Hier findet der Verlust allerdings als aufeinanderfolgende Abspaltung von zwei Wasserstoffradikalen statt. Somit sollte der kombinierte Verlust von Ethen und einem Wasserstoffradikal bei einem Massenverlust von 29 Da im stoßaktivierten MIKE-Spektrum des m/z 134-Vorläufers auftreten. Aufgrund der Energieverbreiterung durch den *Kinetic Energy Release* der beiden angrenzenden Signale ist ein Massenverlust von 29 Da nicht zu erkennen. Eine Zuordnung in der Flanke des m/z 106-Signals erscheint aber möglich.

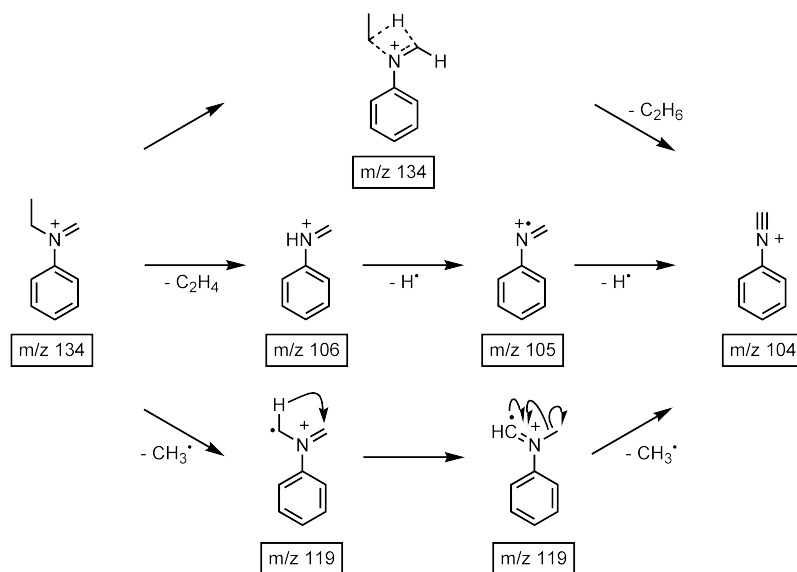


Abbildung 4.13: Mögliche Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 30 Da aus dem m/z 134-Fragment-Ion. Oben: konzertierter Mechanismus, Mitte: konsekutiver Mechanismus, unten: radikalischer Mechanismus.

Zwischen diesen Prozessen kann über eine Markierung der Wasserstoffatome der beiden Ethylseitengruppen mit Deuterium unterschieden werden. Das MIKE-Spektrum des $[M-18]^+$ -Fragments des Diethyl- d_{10} -anilins ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Neben dem vorherrschenden Prozess des perdeuterierten Ethenverlustes (m/z 109) treten Signale bei Massenverlusten von 34 Da (m/z 107) und 36 Da (m/z 105) auf. Ein Verlust von 34 Da entsteht aus der Abspaltung von perdeuteriertem Ethen und einem Deuteriumradikal, der Verlust von 36 Da wird über die Abspaltungen von perdeuteriertem Ethen und D_2 gebildet. Aufgrund der größeren Massenunterschiede durch die Deuteriumsubstitution sind die Signale gut zu unterscheiden. Die auftretenden Fragmente aus dem $[M-18]^+$ -Fragments des Diethyl- d_{10} -anilins sind ein starker Hinweis auf den Verlust von C_2H_6 über den konsekutiven Mechanismus.

Die beiden alternativ möglichen Mechanismen über einen konzertierten Verlust von C_2H_6 (Abbildung 4.13, oben) oder die aufeinanderfolgenden Abspaltungen von zwei Methylradikalen (Abbildung 4.13, unten) führen bei der deuterierten Verbindung zum Verlust von 36 Da. Damit sind sie nicht vom kombinierten Verlust von Ethen und H_2 zu unterscheiden.

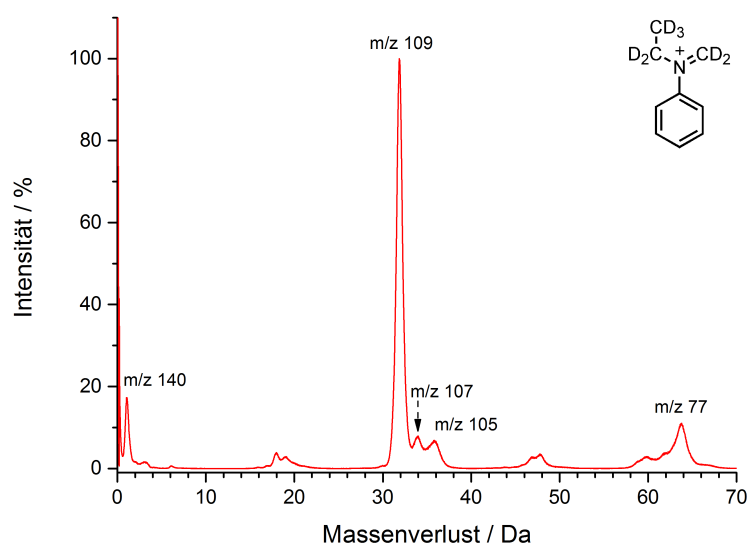


Abbildung 4.14: MIKE-Spektrum des m/z 141-Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -anilins.

Aussagen über einen möglichen konsekutiven oder radikalischen Mechanismus lassen sich über das Deuterierungsexperiment nicht treffen. Einen Hinweis auf den radikalischen Mechanismus über die aufeinanderfolgenden Verluste von zwei Methylradikalen findet sich im B^2E -Spektrum des m/z 104-Fragment (Abbildung 4.10). Dort tritt das m/z 119-Ion als Vorläufer auf, das die Zwischenstufe des radikalischen Mechanismus ist. Dieses Signal zeigt eine sehr geringe Intensität, sodass nur von einer sehr kleinen Beteiligung des radikalischen Mechanismus zum Verlust von 30 Da aus dem m/z 134-Fragment-Ion ausgegangen werden kann. Im Massenspektrum (Abbildung 4.2) tritt das m/z 119-Fragment mit so geringer Intensität auf, dass weiterführende Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnten. Das Auftreten des m/z 134-Vorläufers im B^2E -Spektrum des m/z 104-Fragments kann auf den konzertierten Mechanismus hinweisen.

Eine sichere Unterscheidung der Mechanismen ist mit den hier verwendeten Methoden nicht möglich. Aufgrund des unimolekularen Fragmentierungsverhaltens und der Ergebnisse der deuterierten Verbindung erscheint der Verlust von Ethen und H_2 als sehr wahrscheinlich.

4.1.5 Zusammenfassung Diethylanilin

Der Abbau der Diethylaminoseitengruppe ohne Substituenten am aromatischen System verläuft unter unimolekularen Bedingungen nahezu geradlinig als konsekutive Reaktionsfolge von vier Fragmentierungsreaktionen. Die ersten beiden Schritte, der Methylradikalverlust gefolgt von einem Ethenverlust, sind dabei nicht vertauschbar. Für den HCN- und H₂-Verlust gilt dies nicht, allerdings ist eindeutig der HCN-Verlust gegenüber dem Wasserstoffverlust bevorzugt.

Durch die zusätzlich zur Fragmentierung bereitgestellte Energie bei der Stoßanregung werden neben den unimolekularen Prozessen eine Vielzahl an weiteren Fragmentierungsreaktionen beobachtet, die zum Abbau der Diethylaminoseitengruppe führen. Der Verlust von C₂H₆ aus dem m/z 134-Vorläufer ist die einzige unter Stoßaktivierung auftretende Abspaltung, die nicht durch den Bruch der Bindung zwischen dem Stickstoffatom der Diethylaminoseitengruppe und dem aromatischen Kohlenstoffatom entsteht. Bei dieser Fragmentierung scheint die konsekutive Reaktionsfolge über einen Ethenverlust mit anschließendem Verlust von zwei Wasserstoffradikalen deutlich bevorzugt gegenüber konzertierten oder radikalischen Abspaltungen zu sein. Die vermehrt beobachteten Brüche der Bindung zwischen dem Stickstoffatom der Diethylaminoseitengruppe und dem aromatischen Kohlenstoffatom treten nicht aus dem Molekül-Radikalkation, sondern erst nach dem ersten Fragmentierungsschritt auf. Die alpha-Spaltung, die zum Verlust des Methylradikals aus dem Molekül-Radikalkation führt, ist unabhängig von der zugeführten Energiemenge die bevorzugte Reaktion des Molekül-Radikalkations.

4.2 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-p-toluidin

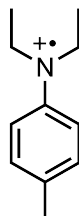


Abbildung 4.15: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-p-toluidins (m/z 163).

Die Strukturformel des *N,N*-Diethyl-4-methylanilins ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Diese Verbindung ist unter dem Namen *N,N*-Diethyl-p-toluidin³ bekannt. Massenspektrometrische Untersuchungen zu dieser Verbindung wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Durch den Vergleich mit dem Fragmentierungsverhalten von Diethylanilin lässt sich der Einfluss der ringständigen Methylgruppe auf die Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe untersuchen.

4.2.1 Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-p-toluidins

Das MIKE-Spektrum des Molekül-Radikalkations (m/z 163) zeigt wie das des Diethylanilins nur den Verlust eines Methylradikals (Abbildung B.6 (a)). Neben dem Verlust aus der Diethylaminoseitengruppe besteht die Möglichkeit, die ringständige Methylgruppe abzuspalten. Diese Fragmentierung ist aufgrund des entstehenden Diradikalkations sehr unwahrscheinlich und kann über Deuterierung der Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe ausgeschlossen werden (Abbildung B.6 (b)), da dort nur ein perdeuteriertes Methylradikal (18 Da) verloren wird.

Das m/z 148-Fragment entsteht durch den Methylradikalverlust aus dem Molekül-Radikalkation. Das MIKE-Spektrum dieses Fragments ist in Abbildung 4.16 (a) gezeigt. Als vorherrschender Prozess tritt der Verlust von C_2H_4 (28 Da) auf, der zum m/z 120-Fragment führt. Dieses Fragment findet sich auch im Spektrum des m/z 134-Fragment-Ions des Diethylanilins (Abbildung 4.5 (b)). Ein Unterschied zum Diethylanilinspektrum ist das m/z 133-Fragment, das durch den Verlust eines

³Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-p-toluidin bezeichnet.

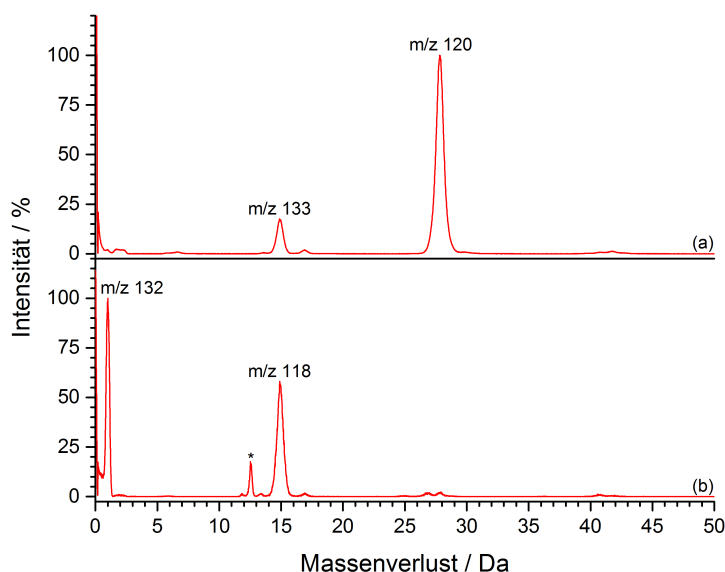


Abbildung 4.16: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-*p*-toluidin:
 (a) m/z 148, (b) m/z 133. *: Artefaktsignal.

weiteren Methylradikals entsteht. Das vergleichbare Fragment (m/z 119) tritt im Spektrum des Diethylanilins nur mit einer sehr geringen relativen Intensität ($< 4\%$) auf, während es im Spektrum des Diethyl-*p*-toluidins eine deutlich höhere relative Intensität zeigt (15 %).

Der Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Vorläufer-Ion des Diethyl-*p*-toluidins ist eine Verletzung der *Even-Electron*-Regel [29]. Die Bildung eines Radikalkations als Fragment benötigt aufgrund des homolytischen Bindungsbruchs eine höhere Aktivierungsenergie als die Bildung eines *Even-Electron*-Systems [29, 30]. Daher sollten diese Fragmentierungen bei der Untersuchung metastabiler Ionen nicht beobachtet werden. In der Literatur finden sich jedoch einige Beispiele stickstoffhaltiger Verbindungen, die diese Regel verletzen [11, 32]. Für substituierte Anilinderivate ist ein solches Verhalten nicht bekannt.

Um aus dem m/z 148-Ion ein Methylradikal abzuspalten, kommen nur die Methylgruppe der *N*-Ethylkette oder die ringständige Methylgruppe in Frage. Alternativ kann auch das Kohlenstoffatom der Methylengruppe an der Fragmentierung beteiligt sein. Dazu muss ein Wasserstoffatom vor der Fragmentierung auf diese Gruppe

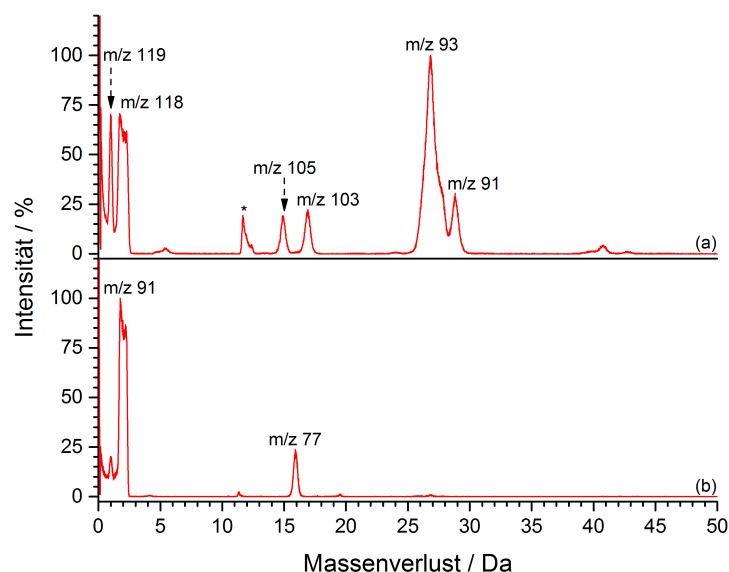


Abbildung 4.17: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-p-toluidin: (a) m/z 120, (b) m/z 93. *: Artefaktsignal.

übertragen werden. Eine eingehende Untersuchung der ablaufenden Fragmentierungsreaktionen wird in Kapitel 4.2.2 durchgeführt.

Im Massenspektrum des Diethyl-p-toluidins (Abbildung 4.3 (c)) findet sich bei m/z 133 nur ein sehr wenig intensives Signal, sodass von einer schnellen Weiterreaktion dieses Fragments ausgegangen werden kann. Im MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions (Abbildung 4.16 (b)) können das m/z 132- und das m/z 118-Fragment beobachtet werden. In beiden Fällen führt der erneute Radikalverlust wieder zu Fragment-Ionen mit geradzahligem Elektronensystem. Das m/z 132-Fragment, das durch den Verlust eines Wasserstoffradikals entsteht, ist dabei das vorherrschende Signal im Spektrum. Zum m/z 118-Fragment führt ein weiterer Methylradikalverlust. Das im Massenspektrum beobachtete Fragmentsignal bei m/z 118 wird somit über den konsekutiven Verlust von drei Methylradikalen gebildet.

Das MIKE-Spektrum des m/z 120-Fragment-Ions (Abbildung 4.17 (a)) zeigt im Gegensatz zum Spektrum des m/z 106-Ions des Diethylanilins (Abbildung 4.5 (c)) eine Vielzahl an Signalen. Es treten Massenverluste von 1 Da (m/z 119), 2 Da (m/z 118), 15 Da (m/z 105), 17 Da (m/z 103), 27 Da (m/z 93) und 29 Da (m/z 91)

auf. Der Hauptfragmentierungsweg ist wie beim Diethylanilin auch der Verlust von HCN (27 Da), der zum m/z 93-Fragment führt. Für das Diethyl-*p*-toluidin ist der Verlust von Methylin (29 Da) als direkter Prozess möglich, der bei Diethylanilin nur unter Stoßaktivierung beobachtet wurde. Über Verluste von einem Wasserstoffradikal oder H_2 kann das m/z 120-Ion zu den m/z 119- und m/z 118-Fragmenten abgebaut werden. Diese Prozesse finden sich auch beim Diethylanilin. Für das Diethyl-*p*-toluidin zeigt sich eine deutlich erhöhte Intensität dieser Fragmente. Es besteht die Möglichkeit, dass der formelle Verlust von H_2 über den konsekutiven Verlust von zwei Wasserstoffradikalen ablaufen kann. Im B^2E -Spektrum des m/z 118-Fragments (Abbildung B.7 (a)) werden die m/z 119- und m/z 120-Ionen als Vorläufer beobachtet. Somit kann ein Verlust von H_2 mit vorhergehender Umlagerung nicht ausgeschlossen werden. Es ist möglich, dass die konsekutiven Wasserstoffradikalverluste so schnell nacheinander ablaufen, dass sie im zur Verfügung stehenden Zeitrahmen nacheinander ablaufen können und somit nur das stabilere Endprodukt beobachtet wird.

Im MIKE-Spektrum des m/z 120-Ions wird ein weiterer Methylradikalverlust beobachtet, der zum m/z 105-Fragment führt. Für diese Fragmentierungsreaktion findet sich kein Hinweis im Massenspektrum. Das gleiche gilt für den Verlust von 17 Da, der zum m/z 103-Fragment führt. Für den Verlust von 17 Da kommen mehrere Möglichkeiten in Frage. Für einen Verlust von Ammoniak muss das Molekül einige Umlagerungen vor der Fragmentierung durchführen. Die Alternativen dazu sind der konsekutive Verlust eines Methylradikals und H_2 oder die Abspaltung von Methan und einem Wasserstoffradikal. Für die letztere Möglichkeit findet sich kein Hinweis in den durchgeführten Untersuchungen, da der Verlust von Methan alleine nicht beobachtet wird. Der Verlust eines Methylradikals wird hingegen genauso wie der Verlust von H_2 im MIKE-Spektrum des m/z 120-Vorläufers beobachtet, sodass diese Möglichkeit zum Verlust von insgesamt 17 Da sinnvoll erscheint. Eine genauere Betrachtung der Bildung der m/z 105- und m/z 103-Fragment-Ionen aus dem m/z 120-Vorläufer wird in Kapitel 4.2.2 durchgeführt.

Bei der Fragmentierung des m/z 118-Ions (Abbildung B.6 (c)) finden sich außer in den Intensitäten der beobachteten Fragmente keine Unterschiede zu Diethylanilin. Es treten der Verlust eines Wasserstoffradikals und HCN auf. Der Verlust von HCN führt zum Verlust der Diethylaminofunktion, sodass das m/z 91-Fragment erhalten wird. Dabei handelt es sich um ein Benzyl-Kation, das zu einem Siebenring erweitert als

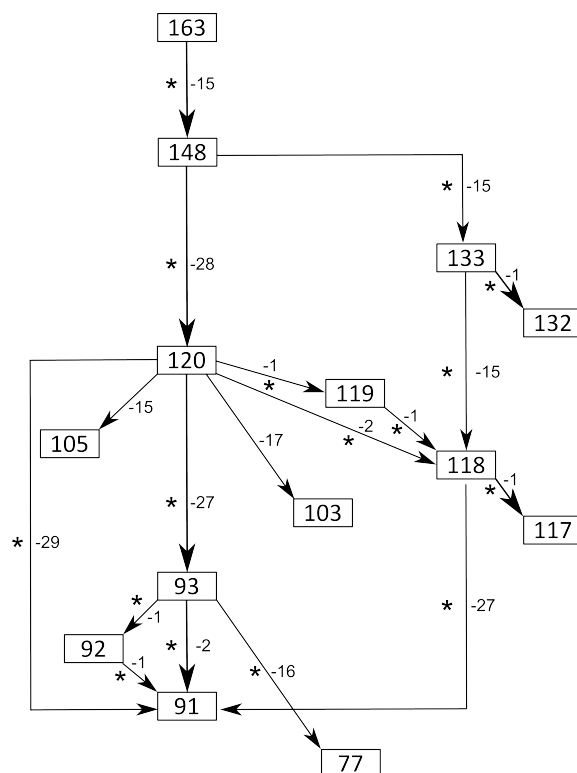


Abbildung 4.18: Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethyl-p-toluidins ausgehend vom Molekül-Radikalkation (m/z 163). Unimolekulare Prozesse sind mit einem Stern markiert. Der vorherrschende Prozess des jeweiligen Vorläufer-Ions ist durch eine größere Pfeilspitze gekennzeichnet.

Tropylium-Ion vorliegen kann. Die Fragmentierung dieses Ions ist literaturbekannt [93] und wird hier nicht weiter betrachtet.

Im MIKE-Spektrum des m/z 93-Ions (Abbildung 4.17 (b)) findet sich neben dem erwarteten vorherrschenden Prozess des H_2 -Verlustes (m/z 91) ein Fragmentensignal bei einem Massenverlust von 16 Da (m/z 77). Dabei handelt es sich um die Abspaltung von Methan. Dieses Fragmentierungsverhalten von $C_7H_9^+$ -Ionen (m/z 93) wurde bereits an verschiedenen Systemen untersucht [92, 94].

Im B^2E -Spektrum des m/z 91-Fragments (Abbildung B.7 (b)) treten neben den m/z 92- und m/z 93-Vorläufern auch die m/z 118-, m/z 119- und m/z 120-Ionen auf. Beim Diethylanilin wurden diese Vorläufer nicht beobachtet. Aufgrund der deutlich höheren Intensität der Fragmente des Nebenfragmentierungswegs beim Diethyl-p-toluidin zeigen sich hier diese Vorläufer.

In Abbildung 4.18 sind die Zerfallswege des Diethyl-*p*-toluidins unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen gezeigt. So wie auf das Phenyl-Kation (m/z 77) bei der Fragmentierung des Diethylanilins (Abbildung 4.6) laufen beim Diethyl-*p*-toluidin alle Fragmentierungswege auf das m/z 91-Fragment zu. Dies spricht grundsätzlich für den vollständigen Abbau der Diethylaminoseitengruppe ohne Einfluss des ringständigen Methylsubstituenten. Lediglich das m/z 93-Ion zeigt mit dem m/z 77-Fragment ein abweichendes Verhalten. Im Vergleich mit den Zerfallswegen des Diethylanilins ist eindeutig zu erkennen, dass durch die Methylsubstitution am aromatischen System eine Vielzahl an weiteren Fragmentierungsreaktionen zugänglich wird. Es treten mehrfach Verletzungen der *Even-Electron*-Regel durch Methylradikalverluste aus Ionen mit geradzahligem Elektronensystem auf. Im folgenden Abschnitt werden die zugehörigen Fragmentierungsmechanismen näher betrachtet.

4.2.2 Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*p*-toluidins

Die Einführung einer para-ständigen Methylgruppe beeinflusst das Fragmentierungsverhalten der Diethylaminoseitengruppe durch die Eröffnung zusätzliche Fragmentierungswege. Im Folgenden wird auf den Methylradikalverlust aus dem m/z 148-Vorläufer, die Fragmentierung des m/z 133-Fragments sowie die Bildung der m/z 105- und m/z 103-Fragment-Ionen eingegangen.

4.2.2.1 Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung des m/z 148-Ions

Der Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Vorläufer ist in vielerlei Hinsicht eine unerwartete Fragmentierungsreaktion. Neben der Verletzung der *Even-Electron*-Regel und der damit einhergehenden erhöhten Aktivierungsenergie für einen radikalischen Fragmentierungsschritt bietet der m/z 148-Vorläufer keine Strukturmerkmale wie an Heteroatome gebundene Methylgruppen, die eine solche Reaktion vermuten lassen würden. Der Vorläufer besitzt zwar zwei endständige Alkyl- und eine Methylengruppe, die grundsätzlich zu einem Methylradikalverlust führen können, unter den gegebenen Fragmentierungsbedingungen ist aber keine davon ohne vorhergehende Umlagerung des Ions für die Fragmentierung wahrscheinlich. In Abbildung 4.19 sind

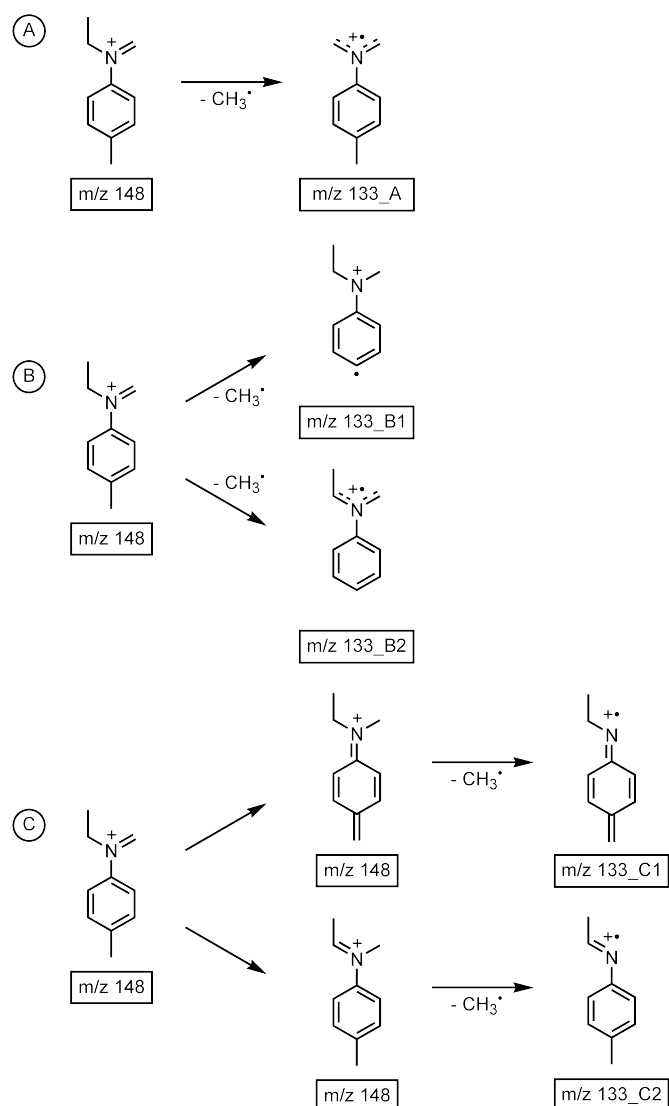


Abbildung 4.19: Mögliche Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 15 Da aus dem m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-p-toluidins. A: Verlust aus der *N*-Ethylgruppe, B: Verlust der ringständigen Methylgruppe, C: Verlust der *N*-Methylengruppe.

die möglichen Fragmentierungsreaktionen geordnet nach dem Ort der Fragmentierung dargestellt.

Für einen Methylradikalverlust aus dem m/z 148-Vorläufer-Ion sind drei grundsätzliche Mechanismen zu formulieren. Eine Möglichkeit ist der Methylradikalverlust über einen einfachen radikalischen Bindungsbruch in der *N*-Ethylkette möglich, so dass dort die endständige Methylgruppe abgespalten wird und an der Aminfunktion

ein delokalisiertes Radikal entsteht (Mechanismus A). Bei diesem Mechanismus ist die ringständige Methylgruppe nicht an der Fragmentierung beteiligt. Dadurch sollte diese Fragmentierungsreaktion auch für das analoge $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment (m/z 134) des Diethylanilins möglich sein. Da das entsprechende Fragment dort in zu vernachlässigender Intensität auftritt, ist Mechanismus A für die Bildung des m/z 133-Fragments von untergeordneter Bedeutung. Der Verlust der endständigen Methylgruppe aus der Ethylgruppe ist ein Hochenergieprozess, der in dem für die Fragmentierung zur Verfügung stehenden Zeitbereich nicht ablaufen sollte, da dort die Fragmentierung energetisch wenig angeregter Ionen betrachtet wird.

Die zweite Möglichkeit ist die Abspaltung der ringständige Methylgruppe (Mechanismen B). Diese Reaktion ist nur für die Diethyltoluidinverbindungen nicht aber für das Diethylanilin möglich. Der direkte Verlust der Ringmethylgruppe über einen radikalischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbruch (Mechanismus B1) ist sehr unwahrscheinlich, da das entstehende radikalische Fragment ein Elektron in einem σ -Orbital besitzt, das nicht über das π -System des Rings stabilisiert ist. Daher benötigt diese Reaktion sehr viel Energie, um ablaufen zu können. Der Verlust von Methylradikalen aus an Ringsysteme gebundene Methylgruppen ist aus Verbindungen wie Ethylbenzol oder Xylol bekannt [95]. Dabei findet eine Umlagerung der Ionen vor der Fragmentierung statt, bei der ein Kohlenstoffatom in das aromatische System eingeschoben wird. Aus dem resultierenden Cycloheptatriensystem mit ringständiger Methylgruppe ist der Verlust eines Methylradikals möglich. Der Verlust eines Ethylradikals aus Ethylbenzol-Ionen findet nicht über einen homolytischen Bindungsbruch zwischen Seitenkette und aromatisches System statt, sondern über eine Ringöffnung [96]. Auch bei der Fragmentierung von Toluol, die zum Verlust eines Methylradikals führt, kann nicht von einem einfachen homolytischen Bindungsbruch ausgegangen werden [96]. Daher kann eine solche Fragmentierungsreaktion unter den hier herrschenden unimolekularen Bedingungen ausgeschlossen werden.

Ein alternativer Weg für den Verlust der Ringmethylgruppe ist eine Verdrängungsreaktion sein, bei der über eine zusätzliche Bindung die Aromatizität des Kohlenstoffatoms aufgehoben und dadurch ein homolytischer Bindungsbruch möglich ist [84]. Beim Diethyl-*p*-toluidin wird ein Wasserstoffatom auf die substituierte para-Position übertragen, wodurch die Bindung der Ringmethylgruppe homolytisch gespalten und das entstehende Radikal delokalisiert werden kann (Mechanismus B2). Das daraus entstehende Radikalkation ist dann ähnlich wie bei Mechanismus A an

der Aminfunktion delokalisiert. Da die Ringmethylgruppe verdrängende Wasserstoffatom wird mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Ethylmethyleniminiumfunktion stammen. Aufgrund der großen räumlichen Trennung der beiden funktionellen Gruppen ist eine direkte Übertragung des Wasserstoffatoms nicht möglich. Es besteht die Möglichkeit einer der Fragmentierung vorgelagerten versteckten Wasserstoffwanderung [41], bei der ein Wasserstoffatom der Ethylfunktion auf das aromatische System übertragen wird. Durch einen Wasserstoff-*Ringwalk* [97] kann das Wasserstoffatom zur para-Position gelangen und dort die Ringmethylgruppe verdrängen. Da im Allgemeinen die Übertragung des Wasserstoffatoms auf das Ringsystem der energetisch anspruchsvollste Schritt ist und der Wasserstoff-*Ringwalk* mit sehr niedrigen Aktivierungsenergien ablaufen kann [97], hat die para-Ständigkeit der Ringmethylgruppe wenig Einfluss auf das Ablaufen dieser Reaktion.

Für die dritte Möglichkeit zum Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Ion ist das Kohlenstoffatom der Methylengruppe an der Fragmentierung beteiligt (Mechanismen C). Dazu muss ein Wasserstoffatom vor der Fragmentierung auf diese Gruppe übertragen werden. Entweder kann ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe über einen Wasserstoff-*Ringwalk* auf die Methylengruppe übertragen werden (Mechanismus C1) oder eine 1,3-Wasserstoff-Verschiebung von der CH_2 -Gruppe der *N*-Ethylkette auf die Methylenfunktion stattfinden (Mechanismus C2). In beiden Fällen entsteht am Stickstoff eine Methylgruppe, die durch einen radikalischen Bindungsbruch abgespalten werden kann. Ein solcher Verlust von *N*-Methylgruppen aus Iminium-Ionen ist für aliphatische Aminverbindungen literaturbekannt [8].

Ein Hinweis auf den ablaufenden Mechanismus kann über den *Kinetic Energy Release* erhalten werden. Für den Verlust eines Methylradikals ergibt sich ein KER von 59 ± 8 meV. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit den KER-Werten der Ethenverluste sowohl für das Diethylanilin als auch für das Diethyl-*p*-toluidin (Tabelle A.7). Aus der Höhe des KERs kann geschlossen werden, dass es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Fragmentierung um den homolytischen Bindungsbruch handelt und die möglicherweise ablaufenden Wasserstoffumlagerungen vor der Fragmentierung abgeschlossen sind.

Eine Unterscheidung der vorgeschlagenen Fragmentierungsreaktionen kann über Isotopenmarkierungen durchgeführt werden. Das MIKE-Spektrum des m/z 155-Fragment-Ions ($[\text{M}-18]^+$) des Diethyl- d_{10} -*p*-toluidins ist in Abbildung 4.20 (a) gezeigt. Neben der Verschiebung des Ethenverlustes um 4 Da auf einen Massenverlust von

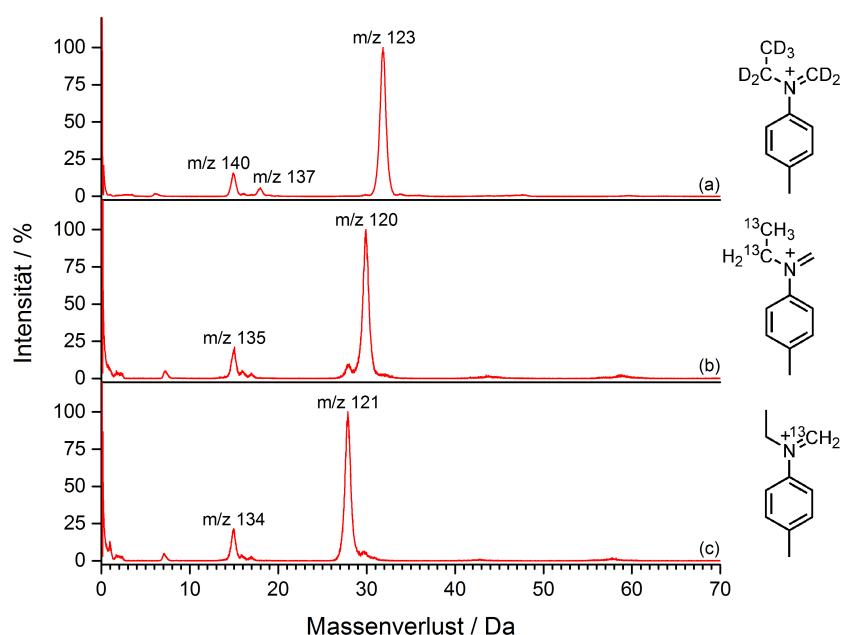


Abbildung 4.20: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen der isotopenmarkierten Diethyl-*p*-toluidine: (a) m/z 155 des Diethyl- d_{10} -*p*-toluidins, (b) m/z 150 und (c) m/z 149 des *N*-Ethyl-*N*-ethyl- $^{13}\text{C}_2$ -*p*-toluidins.

32 Da (C_2D_4) kann eine Aufspaltung des Methylradikalverlustes in zwei Signale bei Massenverlusten von 15 Da (m/z 140) und 18 Da (m/z 137) beobachtet werden. Somit wird das Methylradikal über zwei klar voneinander getrennte Prozesse abgespalten. Der Verlust eines perdeuterierten Methylradikals findet über Mechanismus A oder Mechanismus C2, der Verlust eines undeuterierten Methylradikals über die Mechanismen B statt. Mechanismus C1 kann vollständig ausgeschlossen werden, da kein teildeuteriertes Methylradikal verloren wird. Da zu 70 % ein undeuteriertes und nur zu 30 % ein perdeuteriertes Methylradikal entsteht, kann davon ausgegangen werden, dass der Verlust der Ringmethylgruppe die bevorzugte Fragmentierungsreaktion ist (Mechanismen B).

Bestätigt wird diese Ergebnisse durch die Untersuchung der ^{13}C -markierten Verbindung, bei der eine der *N*-Ethylketten markiert vorliegt. Dadurch ergeben sich zwei unterschiedlich markierte $[\text{M-Methyl}]^+$ -Vorläufer-Ionen. Beim m/z 150-Vorläufer sind die Kohlenstoffatome der *N*-Ethylkette, beim m/z 149-Vorläufer das Koh-

lenstoffatom der *N*-Methylengruppe isotopenmarkiert. Das MIKE-Spektrum des m/z 150-Vorläufers findet sich in Abbildung 4.20 (b). Für den Methylradikalverlust tritt nur ein Signal bei einem Massenverlust von 15 Da auf. Der Verlust eines unmarkierten Methylradikals muss das Kohlenstoffatom aus der Methylen- oder der Ringmethylgruppe beinhalten. Die Abspaltung eines markierten Methylradikals bei einem Massenverlust von 16 Da tritt nur mit zu vernachlässigender Intensität auf. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der deuterierten Verbindung. Die generell schon geringe Intensität des Methylradikalverlustes aus der *N*-Ethylkette über Mechanismus A kann im Falle einer Isotopenmarkierung durch den kinetischen Isotopeneffekt verringert sein. Allerdings ist dieser Effekt bei der Markierung von Kohlenstoffatomen mit ^{13}C -Atomen meist sehr gering [98]. Ein Methylradikalverlust über Mechanismus A ist demnach sehr unwahrscheinlich.

Eine Unterscheidung der Mechanismen B und C kann über den m/z 149-Vorläufer geschehen. Im MIKE-Spektrum dieses Ions findet sich bei einem Massenverlust von 15 Da nur das Fragmentensignal, das durch die Abspaltung eines unmarkierten Methylradikals entstanden ist (Abbildung 4.20 (c)). Dadurch kann die Methylengruppe als Fragmentierungsort ausgeschlossen werden. Auch dies bestätigt die Ergebnisse der deuterierten Verbindung.

Aus den Markierungsexperimenten ergeben sich zwei Fragmentierungsreaktionen, die zum Methylradikalverlust führen. Dabei ist der Verlust der Ringmethylgruppe deutlich gegenüber der Abspaltung aus der Ethylkette bevorzugt. Die Methylengruppe ist unbeteiligt an dem Verlust des Methylradikals. Diese Ergebnisse lassen sich durch die durchgeführten semiempirischen und kinetischen Rechnungen bestätigen.

Eine Übersicht der sich aus den Isotopenmarkierungsexperimenten ergebenden möglichen unimolekularen Reaktionen des m/z 148-Vorläufers ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Dabei handelt es sich zum einen um den Ethenverlust (schwarzer Fragmentierungsweg), der im MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ions mit der höchsten Intensität auftritt, zum anderen um drei mögliche Methylradikalabspaltungen über die Mechanismen A (blauer Fragmentierungsweg), B1 (pinker Fragmentierungsweg) und B2 (roter Fragmentierungsweg). Der Verlust von Ethen wurde in die Betrachtungen mit aufgenommen, um die erhaltenen Energien und Ratenkonstanten besser einordnen und vergleichen zu können. Bei der Abspaltung von Ethen wird ein Wasserstoffatom der endständigen Methylgruppe der Ethylseitengruppe auf das Stickstoffatom übertragen und gleichzeitig die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung gebrochen.

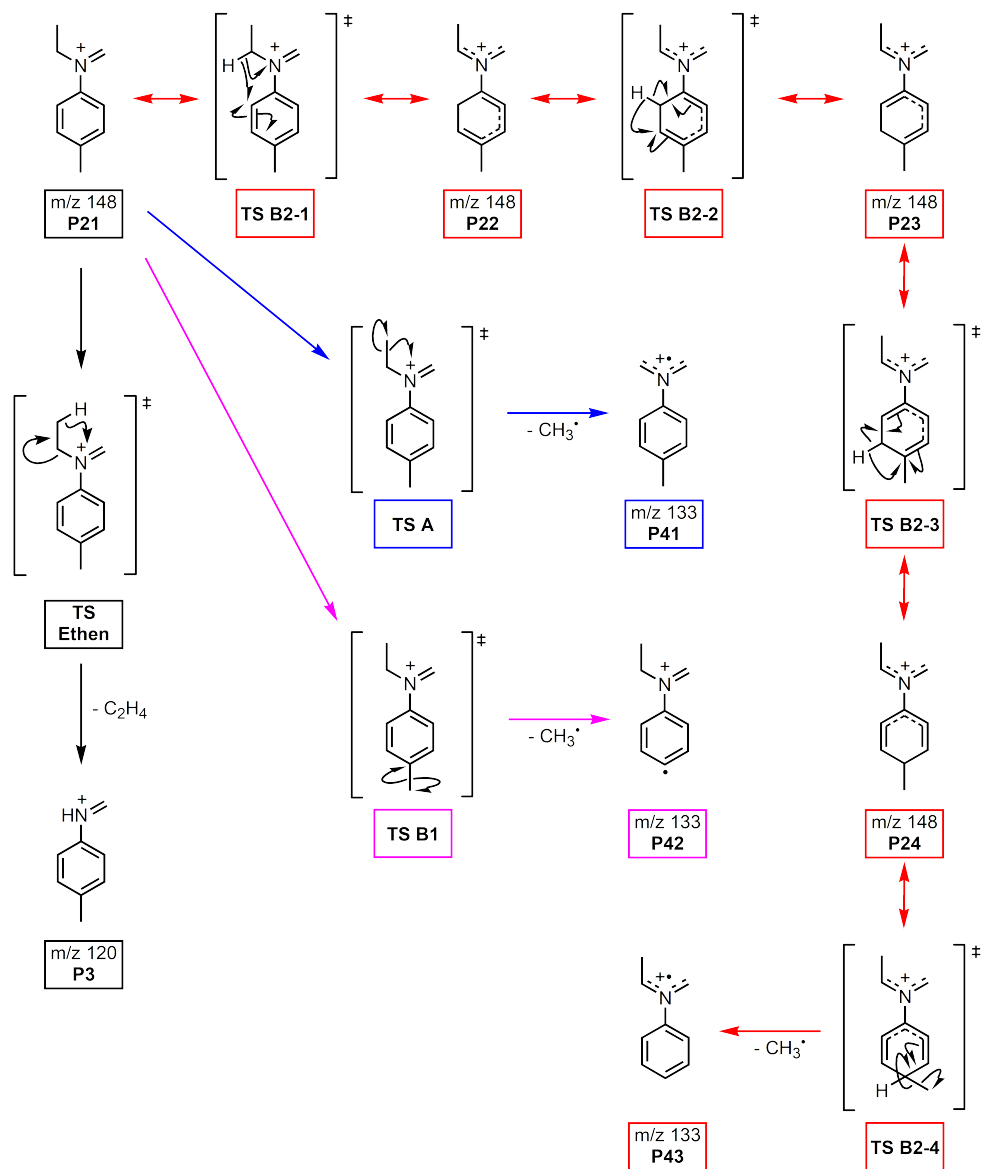


Abbildung 4.21: Mögliche Mechanismen für die Fragmentierungsreaktionen des m/z 148-Fragment-Ion (P21) des Diethyl-*p*-toluidins. Schwarz: Ethenverlust, blau: Methylverlust über Mechanismus A1, pink: Methylverlust über Mechanismus B1, rot: Methylverlust über Mechanismus B2.

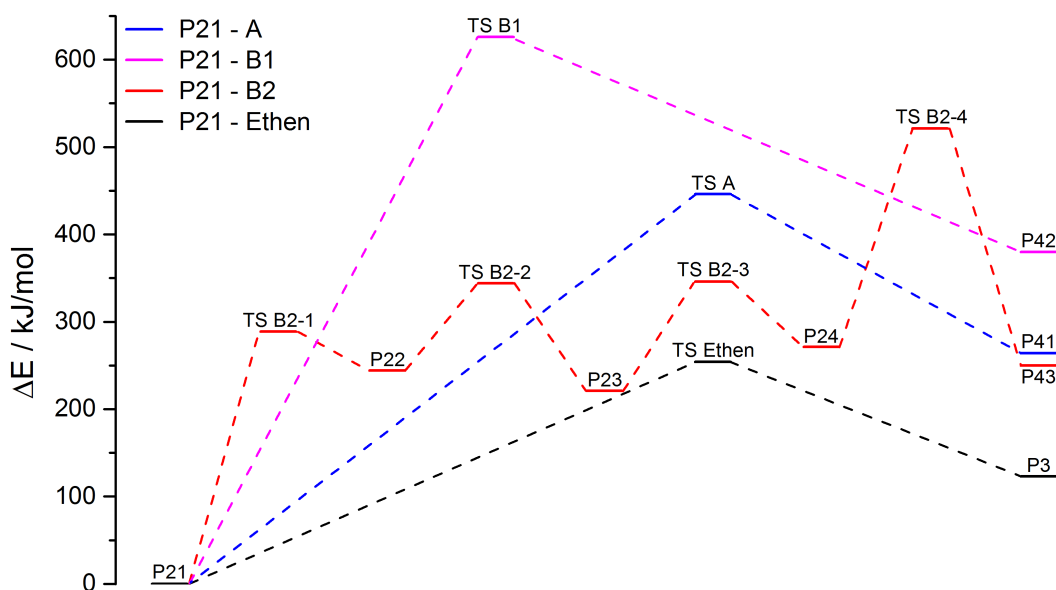


Abbildung 4.22: Berechnete Energien der möglichen Fragmentierungsreaktionen des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*p*-toluidins. Die Beschriftung aller Grund- und Übergangszustände wurde analog zu Abbildung 4.21 gewählt.

In Abbildung 4.22 sind die berechneten Energien für diesen Fragmentierungsweg dargestellt. Die Beschriftung aller Grund- und Übergangszustände ist analog zu der Beschriftung der Strukturen in Abbildung 4.21 gewählt. Der Verlust von Ethen aus dem m/z 148-Vorläufer ist mit der niedrigsten Aktivierungsenergie von ca. 250 kJ/mol der energetisch günstigste Prozess (schwarzer Weg). Dies wird bei Betrachtung der Kinetik der Reaktion bestätigt. Die berechneten Ratenkonstanten der Fragmentierungswege des m/z 148-Ions sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Die schwarze Kurve für den Ethenverlust zeigt deutlich, dass das System für die Abspaltung von Ethen die geringste innere Energie benötigt und diese Reaktion daher am schnellsten abläuft.

Bei den drei möglichen Mechanismen für den Methylradikalverlust handelt es sich einmal um den Verlust der endständigen Methylgruppe der Ethylseitengruppe (Mechanismus A, blauer Weg). Diese Fragmentierungsreaktion steht in direkter Konkurrenz

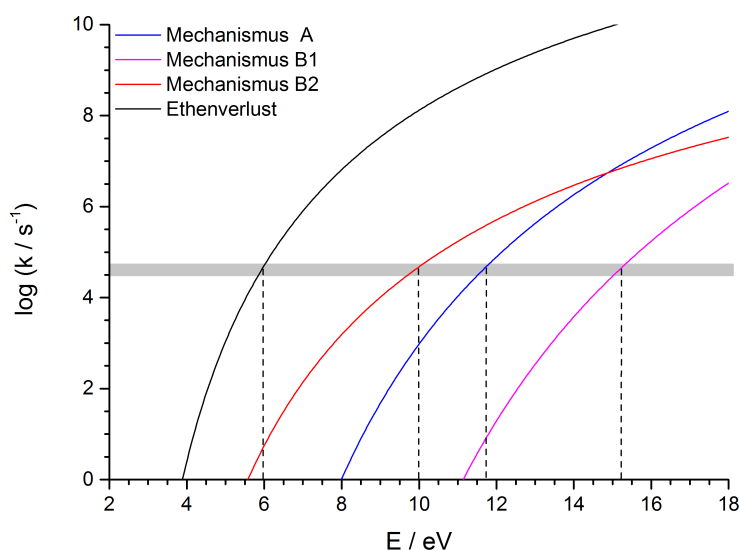


Abbildung 4.23: Berechnete Ratenkonstanten der möglichen Fragmentierungsreaktionen für das m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-toluidins mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich.

zum Ethenverlust und läuft über einen einfachen homolytischen Bindungsbruch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ab. Energetisch ist diese Fragmentierungsreaktion mit einer Aktivierungsenergie von fast 450 kJ/mol deutlich anspruchsvoller als der Ethenverlust. Auch kinetisch zeigt sich eine deutliche Hemmung dieser Reaktion. Im experimentell zugänglichen Zeitbereich werden fast 6 eV mehr an innerer Energie für den Methylradikal- als für den Ethenverlust benötigt.

Der direkte Verlust der Ringmethylgruppe über einen homolytischen Bindungsbruch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist der energetisch anspruchsvollste Weg mit einer Aktivierungsenergie von über 600 kJ/mol (Mechanismus B1, pinker Weg). Gleichzeitig ist dieser Prozess von allen betrachteten Fragmentierungswegen der kinetisch ungünstigste. Diese Fragmentierung läuft am langsamsten ab.

Der Verlust der Ringmethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion findet als vierstufiger Prozess statt (Mechanismus B2, roter Weg). Der erste Schritt, die Übertragung des Wasserstoffatoms der Ethylseitenkette auf das Ringsystem (TS B2-1), ist dabei gleichzeitig auch der energetisch aufwendigste Prozess mit fast 300 kJ/mol. Die danach folgenden Wasserstoffwanderungen von der ortho- auf die meta- (TS B2-2)

und von dort auf die para-Position (TS B2-3) über das Ringsystem sind energetisch wenig anspruchsvoll, hier bewegen sich die Aktivierungsenergien im Bereich von 100 kJ/mol. Der radikalische Bindungsbruch, der zum Methylradikalverlust führt (TS B2-4), besitzt eine Aktivierungsenergie von 250 kJ/mol und ist im Vergleich zur Wasserstoffübertragung auf den Ring thermodynamisch günstiger. Eine Aussage darüber, welche der vier Reaktionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann über die berechneten Ratenkonstanten getroffen werden. Diese sind in Abbildung B.8 dargestellt. Die kinetisch ungünstigste Reaktion und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses Fragmentierungsmechanismus ist die Übertragung des Wasserstoffatoms auf das Ringsystem. Im Vergleich mit den kinetischen Kurven der anderen Fragmentierungswege des m/z 148-Ions (Abbildung 4.23) zeigt sich, dass die Übertragung des Wasserstoffatoms auf den aromatischen Ring zwar kinetisch ungünstiger als der Ethenverlust, aber günstiger als die anderen beiden Radikalreaktionen ist.

Die Kinetik der möglichen Fragmentierungsreaktionen zeigt genau das, was in den MIKE-Spektren beobachtet werden konnte. Der kinetisch begünstigte Verlust von Ethen ist in den Spektren mit einer deutlich größeren Intensität zu beobachten als die kinetisch gehemmte Abspaltung eines Methylradikals. Auch die Intensitätsunterschiede im Spektrum des m/z 155-Vorläufer-Ions der deuterierten Verbindung (Abbildung 4.20 (a)) für die Abspaltung eines undeuterten und eines perdeuterten Methylradikals können über die kinetischen Kurven erklärt werden. Der Verlust eines undeuterten Methylradikals über Mechanismus B2 ist kinetisch günstiger als der Verlust eines perdeuterten Methylradikals über Mechanismus A. Dadurch, dass die direkte Abspaltung der Ringmethylgruppe kinetisch deutlich ungünstiger ist als der Verlust aus der *N*-Ethylkette, kann Mechanismus B1 vollständig ausgeschlossen werden.

4.2.2.2 Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung des m/z 133-Ions

Der Methylradikalverlust aus dem m/z 148-Vorläufer führt zu zwei strukturell sehr unterschiedlichen isomeren Fragmenten mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 133. Im MIKE-Spektrum des m/z 133-Vorläufers (Abbildung 4.16 (b)) treten zwei Fragmente auf, die aus einem weiteren Methylradikalverlust (m/z 118) oder der Abspaltung eines Wasserstoffradikals (m/z 132) entstehen. Dieses Verhalten legt die

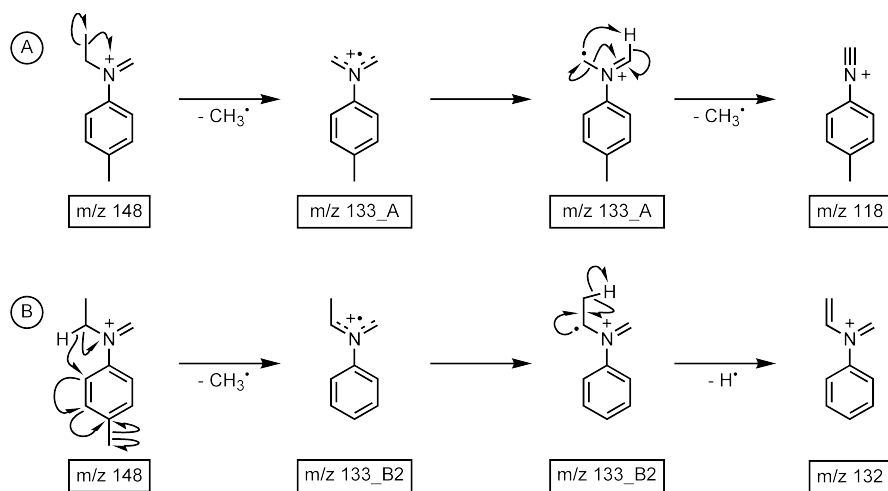


Abbildung 4.24: Folgefragmentierungen nach Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Fragment-Ion nach Mechanismus A (oben) und Mechanismus B2 (unten).

Vermutung nahe, dass die beiden isomeren Vorläufer aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur verschiedene Fragmentierungswege einschlagen.

Die Fragmentierungswege sind in Abbildung 4.24 ausgehend vom m/z 148-Vorläufer gezeigt. Das m/z 133-Fragment, das über Mechanismus A aus dem m/z 148-Vorläufer entsteht, besitzt ein delokalisiertes Radikal an der Dimethyleniminifunktion. Durch eine 1,3-Wasserstoffverschiebung kann ein Wasserstoffatom der einen Methylengruppe auf die andere übertragen werden. Gleichzeitig muss die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung der entstehenden Methylgruppe gespalten werden, wodurch ein Methylradikal verloren wird und ein stabiles *Even-Electron*-Fragment-Ion entsteht (Abbildung 4.24, oben). Eine weitere Möglichkeit für einen Methylradikalverlust besteht in einer Wasserstoffverschiebung von der Ringmethylgruppe auf das aromatische System mit anschließender Wasserstoffwanderung zu einer der *N*-Methylengruppen und homolytischer Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung. Aufgrund der relativ großen Aktivierungsenergie, die dafür benötigt wird, ein Wasserstoffatom von der Ringmethylgruppe auf das aromatische System zu übertragen, ist dieser Fragmentierungsweg nicht sehr wahrscheinlich. Eine Stabilisierung des m/z 133_A-Fragments über den Verlust eines Wasserstoffradikals ist nicht möglich. Dahingegen kann das m/z 133-Ion, das durch die Abspaltung der Ringmethylgruppe über Mechanismus B2 entsteht, nicht über die Abspaltung eines Methylradikals stabilisiert werden. Hier ist aufgrund der Fragmentstruktur der radikalische Bindungsbruch einer Kohlenstoff-

Wasserstoff-Bindung der endständigen Methylgruppe mit anschließender Bildung einer *N*-Ethenylgruppe wahrscheinlich (Abbildung 4.24, unten). Die vorgeschlagenen Mechanismen werden durch die Intensitätsverteilung im MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions gestützt (Abbildung 4.16 (b)). Aufgrund der Kinetik der Methylradikalabsaltungen (Abbildung 4.23) wird das m/z 133_B2- häufiger gebildet als das m/z 133_A-Fragment. Dadurch wird beim weiteren Zerfall dieser Fragmente entsprechend häufiger das m/z 132- als das m/z 118-Fragment-Ion gebildet werden, was auch aus den experimentellen Daten hervorgeht.

4.2.2.3 Mechanistische Betrachtung zur Bildung der m/z 105- und m/z 103-Fragmente

Im MIKE-Spektrum des m/z 120-Vorläufers (Abbildung 4.17 (b)) werden zwei Fragmentensignale bei Massenverlusten von 15 Da und 17 Da beobachtet. Der Verlust von 15 Da lässt sich zweifelsfrei einem Methylradikalverlust zuordnen, während es sich bei der Abspaltung von 17 Da sowohl um Ammoniak als auch um ein Methylradikal und H_2 handeln kann. Im MIKE-Spektrum des m/z 106-Fragment-Ions des Diethylanilins (Abbildung 4.5 (c)) treten diese Verluste nicht auf, was auf eine Beeinflussung der Fragmentierungsmechanismen durch die Ringmethylgruppe hindeutet. Das m/z 120-Fragment des *N*-Ethyl-*p*-toluidins ist isomer zum m/z 120-Fragment des Diethyl-*p*-toluidins. Das MIKE-Spektrum des m/z 120-Ions des *N*-Ethyl-*p*-toluidins ist in Abbildung B.9 gezeigt. Es treten die gleichen Fragmentensignale wie beim Diethyl-*p*-toluidin-Vorläufer auf. Allerdings ist die Intensität des m/z 105-Fragments deutlich geringer. Dieser Unterschied spricht dafür, dass das m/z 120-Ion des Diethyl-*p*-toluidins eine andere Struktur als das m/z 120-Ion des Ethyl-*p*-toluidins aufweist, die zu einem erhöhten Methylradikalverlust bei der ehemals disubstituierten Verbindung führt.

Bei der Bildung des m/z 120-Ions über den Verlust von Ethen aus dem m/z 148-Vorläufer kann neben der Onium-Reaktion ein Wasserstoffatom auf die ortho-Position des aromatischen Rings übertragen werden (Abbildung 4.25, erster Fragmentierungsschritt). Eine energetische Betrachtung der beiden Fragmentierungswege ergibt keinen signifikanten Unterschied in der Aktivierungsenergie von ca. 250 kJ/mol (Abbildung B.10). Kinetisch ist die Fragmentierung via Mechanismus A bevorzugt, allerdings ist der Unterschied der für die Fragmentierung benötigten internen Energien

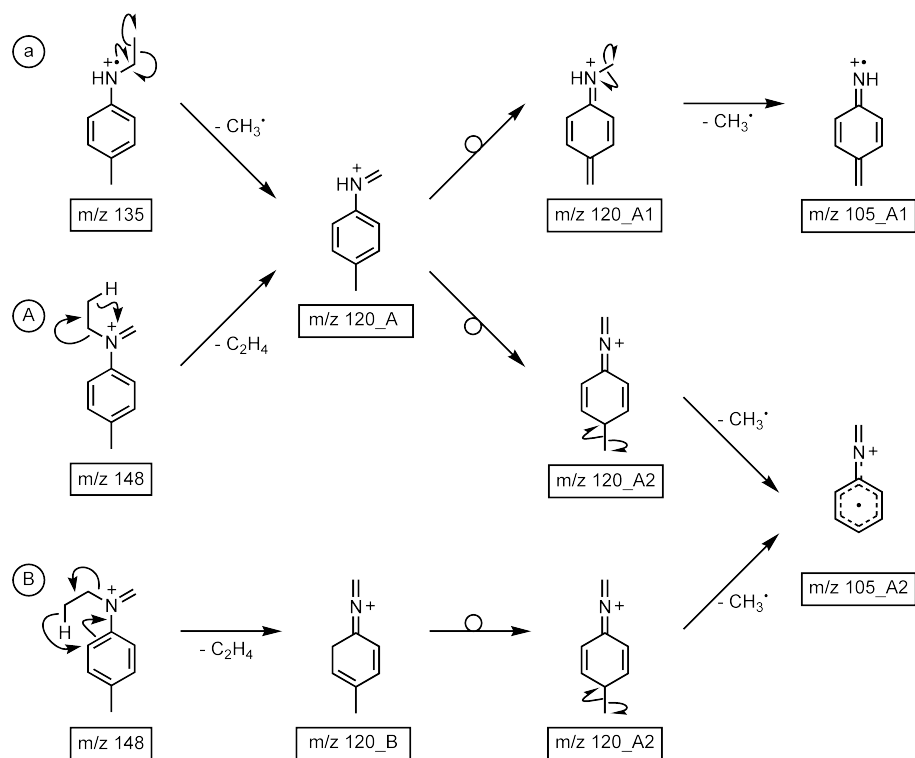


Abbildung 4.25: Bildung der m/z 120-Fragment-Ionen des Ethyl-*p*-toluidins (Mechanismus a) und des Diethyl-*p*-toluidins (Mechanismen A und B) und Fragmentierung des m/z 120- zum m/z 105-Fragment-Ion (zweiter Fragmentierungsschritt).

kleiner als 1 eV (Abbildung B.11). Die Onium-Reaktion ist energetisch und kinetisch leicht gegenüber der McLafferty-ähnlichen Umlagerung bevorzugt. Dennoch kann letztere unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ebenfalls ablaufen. Das entstehende m/z 120_B-Fragment besitzt ein Wasserstoffatom auf dem Ringsystem, dass über einfache Umlagerungen um den Ring wandern und dadurch die para-ständige Methylgruppe verdrängen kann (Abbildung 4.25, unten). Dieser Mechanismus ist analog zum Methylradikalverlust aus dem m/z 148-Ion über Mechanismus B2 (Abbildung 4.21). Dort ist der energetisch und kinetisch anspruchsvollste Schritt die Übertragung des Wasserstoffatoms auf das Ringsystem, was in diesem Fall bereits durch die vorangegangene Fragmentierung geschehen ist.

Aus dem m/z 120_A-Fragment-Ion bestehen zwei Möglichkeiten für einen Methylradikalverlust. Für den Verlust der Ringmethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion muss das Wasserstoffatom vom Stickstoffatom auf das Ringsystem übertragen werden

und über einen Wasserstoff-*Ringwalk* zur para-ständigen Ringmethylgruppe wandern (Abbildung 4.25, Mitte). Für den Verlust der *N*-Methylengruppe muss ein Wasserstoffatom des Ringsystems auf diese Gruppe übertragen werden (Abbildung 4.25, oben). Dieses Wasserstoffatom wird mit großer Wahrscheinlichkeit von der Ringmethylgruppe stammen, da auf diesem Wege ein stabiles Intermediat gebildet wird. Die Wasserstoffübertragungen von der Ringmethyl- und der Aminogruppe auf das aromatische System werden energetisch und kinetisch anspruchsvoller sein, als ein einfacher Wasserstoff-*Ringwalk*. Diese Überlegungen werden durch das Spektrum des Ethyl-*p*-toluidins bestätigt. In diesem Fall ist die Struktur des Vorläufer-Ions aufgrund des vorangegangenen α -Bindungsbruch in der Ethylkette der Struktur des m/z 120_A-Fragments zuzuordnen und ein Methylradikalverlust wird nur mit sehr geringer Intensität beobachtet. Somit wird das im Spektrum des m/z 120-Vorläufers der disubstituierten Verbindung beobachtete m/z 105-Fragment zu einem großen Teil über Mechanismus B entstehen.

Bei dem Verlust von 17 Da kann es sich entweder um den Verlust von Ammoniak oder dem Kombinationsverlust von einem Methylradikal und H_2 handeln. Letzterer müsste dabei zwingend in dieser Reihenfolge ablaufen, da im MIKE-Spektrum des m/z 118-Vorläufers (m/z 120- H_2) kein Methylradikalverlust beobachtet werden kann. Demnach muss das m/z 103-Fragment aus dem m/z 105-Fragment oder über die Abspaltung von Ammoniak direkt aus dem m/z 120-Ion entstehen. Die schematischen Fragmentierungswege sind in Abbildung 4.26 gezeigt. Der Verlust von H_2 aus den beiden m/z 105-Fragmenten kann dabei nur vom aromatischen System stammen (oben und Mitte). Dadurch wird jeweils eine Arinstruktur gebildet. Ein Verlust von H_2 aus einem Radikalkation erscheint relativ unwahrscheinlich. Der Verlust eines Wasserstoffradikals wäre für das System günstiger, um sich zu stabilisieren. Daher wurde ein Verlust von 16 Da (Methyl- und Wasserstoffradikal) erwartet. Dieser tritt im MIKE-Spektrum des m/z 120-Ions nicht auf. Alternativ kann NH_3 abgespalten werden. Dazu müsste die Methylengruppe vom Stickstoffatom auf das Ringsystem übertragen und gleichzeitig zwei Wasserstoffatome auf das Stickstoffatom übertragen werden. Mechanistisch kann dies durch ein Einschieben der Ringmethylgruppe mit anschließendem Angriff des Stickstoffatoms auf das beta-Kohlenstoffatom des Rings geschehen, wodurch die Methylengruppe auf den Ring und zwei Wasserstoffatome auf das Stickstoffatom übertragen werden. Durch Verlust von Ammoniak entsteht ein

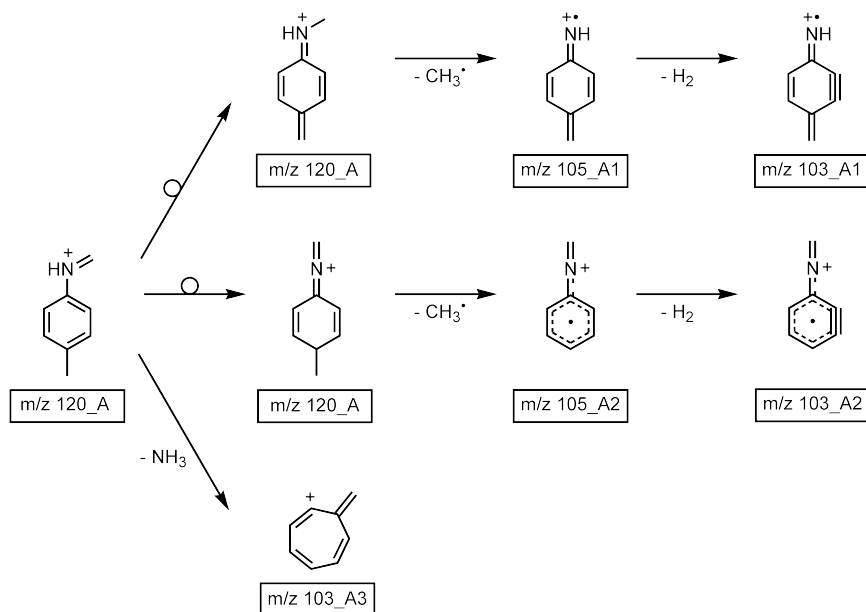


Abbildung 4.26: Mögliche Fragmentierungswege zur Bildung des *m/z* 103-Fragment-Ions aus dem *m/z* 120-Ion.

reines kohlenwasserstoffhaltiges Fragment mit einem durchkonjugierten Siebenring (Abbildung 4.26, *m/z* 103_A3).

Weitere Informationen lassen sich durch Betrachten der Vorläufer der *m/z* 103-Fragmente sowohl für das Diethyl-*p*-toluidin als auch für das Ethyl-*p*-toluidin gewinnen. Im B^2E -Spektrum des *m/z* 103-Fragments des Diethyltoluidins (Abbildung B.12 (a)) treten das *m/z* 120-, das *m/z* 104- und das *m/z* 105-Ion als Vorläufer auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Verlust von 17 Da auch über den Verlust von 15 Da und 2 Da abläuft. Da auch das *m/z* 120-Ion als Vorläufer auftritt, ist ein Verlust von Ammoniak ebenfalls sehr wahrscheinlich. Für das *m/z* 103-Fragment des Ethyl-*p*-toluidins (Abbildung B.12 (b)) findet sich hauptsächlich das *m/z* 120-Ion als Vorläufer. Signale bei *m/z* 104 und *m/z* 105 werden mit deutlich geringerer Intensität als bei der Diethylverbindung beobachtet. Somit kann hier von der Abspaltung von Ammoniak aus dem *m/z* 120-Vorläufer ausgegangen werden.

Der weitere Fragmentierungsweg der *m/z* 105- und *m/z* 103-Fragmente konnte trotz der geringen Intensitäten im Massenspektrum über weitere MIKE-Spektren bestimmt werden. Daraus werden Erkenntnisse zu den Strukturen der beiden Fragmente erwartet. Im MIKE-Spektrum des *m/z* 105-Ions (Abbildung B.13 (a)) werden Fragmente bei *m/z* 104 und *m/z* 103 beobachtet, was einen weiteren Hinweis auf

einen konsekutiven Mechanismus zur Bildung des m/z 103-Fragmentes liefert. Dies ist kein zwingender Hinweis darauf, dass das m/z 103-Fragment aus konsekutiven Prozessen entsteht. Nahezu alle MIKE-Spektren zeigen Wasserstoffverluste mit hohen Intensitäten, sodass der Verlust von H_2 im MIKE-Spektrum des m/z 105-Ions nicht notwendigerweise bedeuten muss, dass ein Kombinationsverlust aus Methylradikal und H_2 unter unimolekularen Bedingungen im MIKE-Spektrum des m/z 120-Ions auftritt. Zusätzlich findet sich ein Fragmentensignal bei einem Massenverlust von 26 Da. Das m/z 79-Fragment entsteht über den Verlust von C_2H_2 . Aus den in Abbildung 4.25 vorgeschlagenen Strukturen ist eine solche Abspaltung nur aus dem aromatischen Ring möglich, sodass das System entweder von einer Umlagerung mit Ringöffnung betroffen sein oder es alternative Wege zum Verlust eines Methylradikals geben muss. Möglicherweise gehen die Positionsidentitäten der einzelnen funktionellen Gruppen verloren, wodurch eine Zuordnung der Fragmente zu Strukturmerkmalen des Fragment-Ions unmöglich wird.

Das m/z 103-Fragment kann über Verlust eines Wasserstoffradikals oder ebenfalls durch Abspaltung von C_2H_2 weiter fragmentieren (Abbildung B.13 (b)). In diesem Fall führt der Verlust von C_2H_2 zum m/z 77-Fragment. Diese Abspaltung ist bei allen in Abbildung 4.26 vorgeschlagenen Fragmentstrukturen nur über eine Ringöffnung möglich. Am wahrscheinlichsten erscheint diese Fragmentierungsreaktion für das m/z 103_A3-Fragment, sodass diese Beobachtung die Vermutung des Ammoniakverlusts bestärkt. Im MIKE-Spektrum des m/z 103-Fragment-Ions des Ethyl-*p*-toluidins (Abbildung B.13 (c)) treten die gleichen Fragmentensignale in vergleichbarer Intensität auf, was diese Vermutung weiter bestätigt. Insgesamt ist eine eindeutige Bestimmung der Fragmentierungsmechanismen für diese beiden Fragment-Ionen mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Intensitätssteigerung für das m/z 105-Fragment ihren Ursprung in den zwei isomeren Strukturen des m/z 120-Vorläufers des Diethyl-*p*-toluidins hat, während das m/z 120-Ion des Ethyl-*p*-toluidins strukturell eindeutig ist. Der Verlust von 17 Da wird in beiden Fällen hauptsächlich durch die Abspaltung von Ammoniak erhalten, im Falle der disubstituierten Verbindung können Anteile aus einem konsekutiven Methylradikal- und H_2 -Verlust vorhanden sein. Unter unimolekularen Bedingungen sollte dies von untergeordneter Bedeutung sein.

4.2.3 Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-*p*-toluidins

Unter Stoßaktivierung zeigen sich sehr geringe Unterschiede in den MIKE-Spektren des Diethyl-*p*-toluidins sowohl zur unimolekularen Fragmentierung als auch zum Fragmentierungsverhalten des Diethylanilins unter Stoßaktivierung. In den MIKE-Spektren (Abbildung B.14) des m/z 163- (a), m/z 133- (b), m/z 118- (d) und m/z 93-Vorläufers (e) treten ausschließlich bereits beobachtete Signale auf. Das MIKE-Spektrum des m/z 148-Vorläufer-Ions zeigt im Vergleich zum Diethylanilin nur geringe Unterschiede (Abbildung 4.27). Zusätzlich zu den Verlusten von 28 Da (Ethen, m/z 120), 30 Da (C_2H_6 , m/z 118), 43 Da (Ethen und Methylradikal, m/z 106) und 57 Da (Methylimin, m/z 91) zeigt sich wie unter unimolekularen Bedingungen der Verlust von 15 Da. Die Intensität dieses Signals ist im Vergleich zum unimolekularen MIKE-Spektrum verringert. Dieses Verhalten zeigt sich deutlicher, wenn die Abhängigkeit der Fragmentintensitäten von der Vorläuferintensität betrachtet wird (Abbildung B.15). Bei steigender Menge an Stoßgas und damit einer größeren Energieübertragung steigt die Intensität der m/z 118-, m/z 105- und m/z 91-Fragmentsignale, die nur durch Stoßaktivierung zugänglich sind, relativ zum m/z 120-Signal an, während die Intensität des m/z 133-Fragments sinkt. Dies ist ein

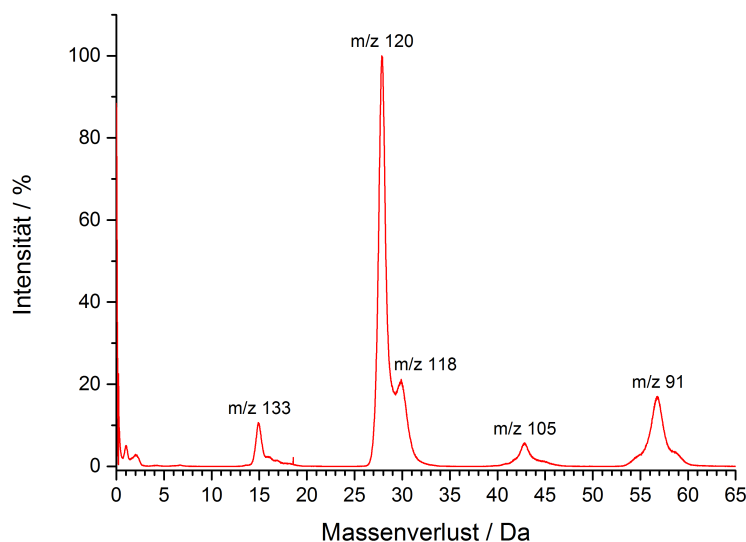


Abbildung 4.27: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*p*-toluidins.

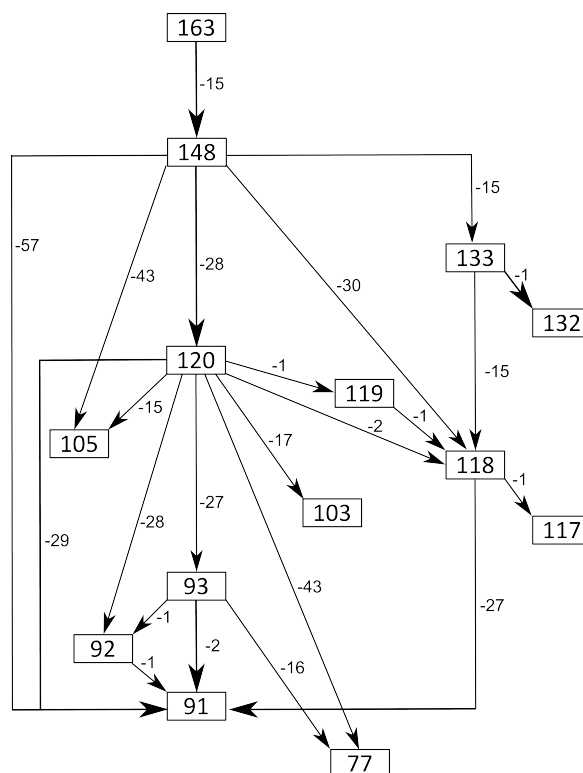


Abbildung 4.28: Stoßaktivierte Fragmentierungswege des Diethyl-p-toluidins ausgehend vom Molekül-Radikalkation (m/z 163). Der vorherrschende Prozess des jeweiligen Vorläufer-Ions ist durch eine größere Pfeilspitze gekennzeichnet.

Hinweis auf konkurrierende Reaktionen. Eine Abnahme der Intensität des m/z 133- bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität des m/z 118-Fragments kann ein Hinweis auf radikalische Prozesse bei der Bildung des m/z 118-Fragments sein.

Im MIKE-Spektrum des m/z 120-Vorläufers (Abbildung B.14 (c)) findet sich bei Stoßaktivierung ein Anstieg der Signalintensität bei einem Massenverlust von 15 Da (m/z 105). Das m/z 105-Fragment scheint bei höherer innerer Energie eine erhöhte Bildungswahrscheinlichkeit zu besitzen. Die radikalische und energetisch dadurch anspruchsvollere Reaktion wird durch die zugeführte Energie stärker bevorzugt als unter unimolekularen Bedingungen. Zusätzlich tritt im Spektrum des m/z 120-Ions ein Fragmentensignal bei einem Massenverlust von 43 Da (m/z 77) auf. Eine Propylabspaltung ist aufgrund der Struktur des Vorläufer-Ions nicht möglich. Es muss sich um einen kombinierten Verlust handeln. Mögliche Abspaltungen sind zum einen der Verlust von C_2H_4 und einem Methylradikal, zum anderen ist der Verlust von 27 Da

(HCN) und 16 Da (CH_4) möglich. Aufgrund der Struktur des m/z 120-Ions und der Fragmentierung des aus dem HCN-Verlust entstehenden m/z 93-Fragments, das den Verlust von 16 Da sowohl unimolekular (Abbildung 4.17 (b)) als auch stoßaktiviert (Abbildung B.14,(e)) zeigt, wird der 43-Da-Verlust aus dem m/z 120-Vorläufer über den Verlust von HCN und CH_4 entstehen.

Aus den gezeigten Daten ergeben sich die Zerfallswege des Diethyl-*p*-toluidins unter Stoßaktivierung. Sie sind in Abbildung 4.28 gezeigt. Durch stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-*p*-toluidins kommt es nicht zum Auftreten neuer Fragmente. Es ergeben sich aber eine Vielzahl neuer Fragmentierungswege, die in vielen Fällen aus Kombinationsverlusten entstehen. Sie treten unter unimolekularen Bedingungen aufgrund der geringen Überschussenergien der Vorläufer nicht auf.

Die grundlegenden Wege zum Abbau der Diethylaminoseitengruppe bleiben dabei unter Stoßaktivierung unbeeinflusst von der Substitution am aromatischen System. Die bereits unter unimolekularen Bedingungen auftretenden aufeinanderfolgenden Verluste von zwei Methylradikalen sind stoßaktiviert zusätzlich als Kombinationsverlust von 30 Da zu beobachten. Im folgenden Kapitel soll darauf näher eingegangen werden.

4.2.4 Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*p*-toluidins

Ebenso wie beim Diethylanilin tritt beim Diethyl-*p*-toluidin unter Stoßaktivierung der Verlust von 30 Da auf. Konnte diese Fragmentierung bei Diethylanilin zu einem Großteil dem konsekutiven Verlust von Ethen und zwei Wasserstoffradikalen zugeordnet werden, so ergibt sich aus den Zerfallswegen des Diethyl-*p*-toluidins eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für einen radikalischen Mechanismus. Dass die Intensität des m/z 133-Fragments bei steigender Stoßgasmenge abnimmt, während das Fragment nach C_2H_6 -Verlust an Intensität gewinnt, kann ein Hinweis auf die durch Stoßaktivierung induzierte Folgefragmentierung nach dem Methylradikalverlust sein.

Der KER-Wert für den Verlust von 30 Da aus dem m/z 148-Vorläufer ist mit 182 ± 18 meV nur leicht gegenüber dem KER-Wert für diese Abspaltung beim Diethylanilin (Tabelle A.8) erhöht, sodass hieraus keine weiteren Rückschlüsse auf die ablaufenden Mechanismen gezogen werden können.

In Abbildung 4.29 sind die vier möglichen Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 30 Da aus dem m/z 148-Vorläufer gezeigt. Neben dem konzertierten (Mechanismus A), dem konsekutiven (Mechanismus B) und dem radikalischen Mechanismus C, die auch beim Diethylanilin möglich sind, ergibt sich eine weitere Möglichkeit für den Verlust von 30 Da über zwei Methylradikale (Mechanismus D). Dabei wird im ersten Fragmentierungsschritt die endständige Methylgruppe der *N*-Ethylseitenkette verloren. Das daraus entstehende m/z 133-Fragment kann dann über eine Wasserstoffwanderung von der para-ständigen Methylgruppe zu einer der beiden *N*-Methylengruppen umlagern. Dadurch entsteht eine Methylgruppe am Stickstoff, die über einen radikalischen Bindungsbruch abgespalten werden kann. Der ebenfalls beobachtete Verlust der Ringmethylgruppe kann dabei nicht der erste Schritt eines zweistufigen radikalischen Prozesses sein. Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt, zerfällt das aus dieser Reaktion entstehende Fragment unter Wasserstoffradikalabspaltung weiter.

Über die Untersuchung markierter Verbindungen lässt sich eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Prozesse treffen. In Abbildung 4.30 (a) ist das stoßaktivierte MIKE-Spektrum des m/z 155-Vorläufer-Ions ($[M-18]^+$) des Diethyl- d_{10} -*p*-toluidins gezeigt. Durch die Deuterierung der Diethylaminoseitengruppe tritt eine Massenverschiebung der Fragmentensignale auf. Dadurch kommt es zur Aufspaltung des Fragmentensignals nach Verlust von C_2H_6 in drei Signale bei Massenverlusten von 34 Da (m/z 121), 35 Da (m/z 120) und 36 Da (m/z 119). Signale bei Massenverlusten von 34 Da und 36 Da treten im Spektrum des deuterierten Diethylanilins auf (Abbildung 4.14). Der Verlust von 36 Da kann sowohl über den konzertierten (Mechanismus A) als auch über den konsekutiven (Mechanismus B) sowie den radikalischen Mechanismus C entstehen. Der Verlust von 34 Da lässt sich über das Intermediat des konsekutiven Fragmentierungsmechanismus erklären, bei dem perdeuteriertes Ethen und ein Deuteriumradikal verloren werden. Die Abspaltung von 35 Da kann über den radikalischen Mechanismus D entstehen, bei dem als erster Schritt die perdeuterierte Methylgruppe der Ethylkette und im zweiten Schritt ein CHD_2 -Radikal abgespalten wird. Diese Abspaltung findet sich beim Diethylanilin nicht. Dort ist eine Übertragung eines Wasserstoffatoms vom Ringsystem auf die Aminfunktion sehr unwahrscheinlich. Das Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe ist im Vergleich dazu leichter zu verschieben.

Die stoßaktivierten MIKE-Spektren der ^{13}C -markierten Verbindung zeigen als vorherrschenden Prozess den Verlust von Ethen. Zusätzlich lassen sich Signale beobach-

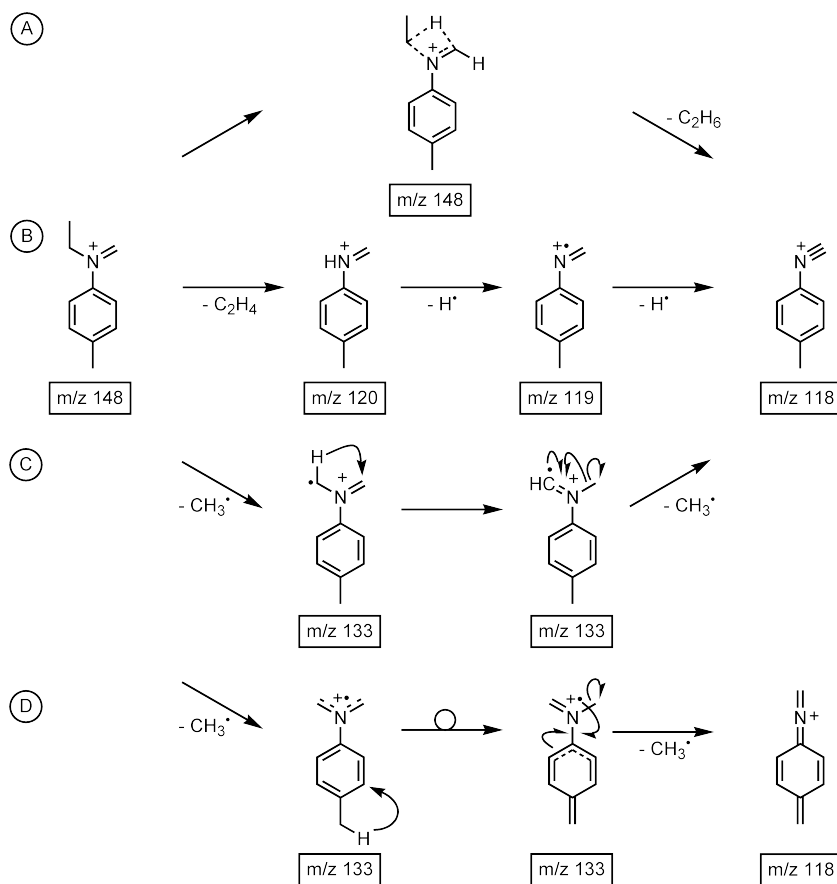


Abbildung 4.29: Mögliche Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 30 Da aus dem m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-toluidins. A: konzertierter Mechanismus, B: konsekutiver Mechanismus, C und D: radikalische Mechanismen.

ten, die auf den Verlust von C_2H_6 zurückzuführen sind. Bei markierter *N*-Ethylkette (Abbildung 4.30 (b)) wird ein markiertes Ethenmolekül (30 Da, m/z 120) und $^{13}C_2H_6$ (32 Da, m/z 118) abgespalten. Ist das Methylenkohlenstoffatom markiert (Abbildung 4.30 (c)), wird ein unmarkiertes Ethenmolekül (28 Da, m/z 121) und C_2H_6 (30 Da, m/z 119) verloren. Bei beiden Vorläufern zeigt sich eindeutig, dass für den Verlust von C_2H_6 die beiden Kohlenstoffatome der *N*-Ethylkette abgespalten werden. Dieses Ergebnis liefert ein Argument gegen die radikalischen Mechanismen, da dort aufgrund des Intermediats nicht mehr zwischen den beiden Methylen-Kohlenstoffatomen unterschieden werden kann, sodass diese jeweils zu gleichen Teilen im zweiten Fragmentierungsschritt verloren werden sollten. Dazu findet sich kein eindeutiger

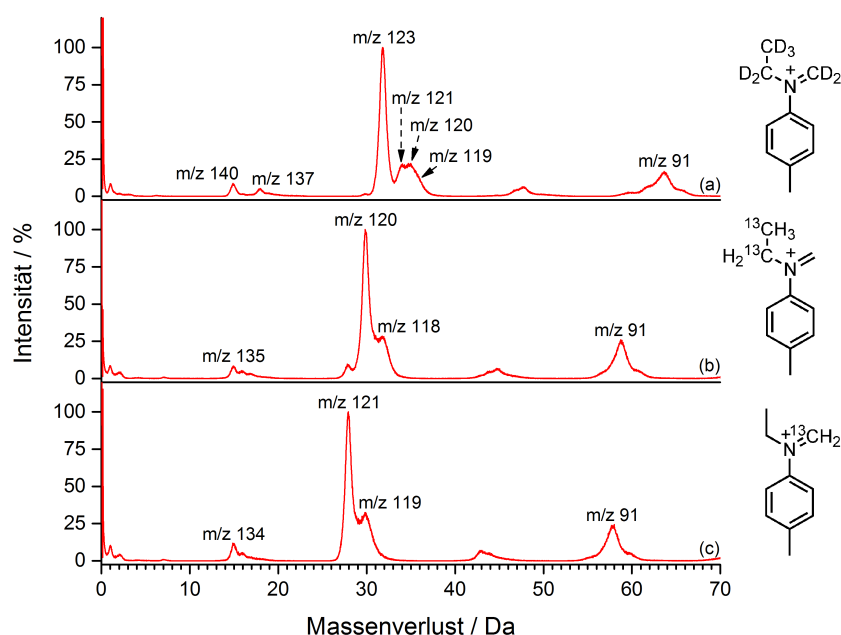


Abbildung 4.30: Stoßaktivierte MIKE-Spektren der Fragment-Ionen der isoto- penmarkierten Diethyl-p-toluidine: (a) m/z 155 des Diethyl- d_{10} -p-toluidins, (b) m/z 150 und (c) m/z 149 des *N*-Ethyl-*N*- ethyl- $^{13}\text{C}_2$ -p-toluidins.

Hinweis in den Spektren. Es ist möglich, dass diese Fragmentsignale in der Flanke des Hauptsignals untergehen. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für das Ablaufen der radikalischen Prozesse deutlich kleiner ist als für die hauptsächlich stattfindende Fragmentierung. Diese wird wie beim Diethylanilin die konsekutive Fragmentierung sein, die zum Verlust von Ethen und zwei Wasserstoffradikalen führt. Aufgrund der vorhandenen Daten ist eine konzertierte Reaktion aber keineswegs auszuschließen. Ebenso lassen das MIKE-Spektrum der deuterierten Verbindung genauso wie die Intensitätsverläufe bei steigender Stoßgasmenge auf einen höheren Anteil der radikalischen Mechanismen als beim Diethylanilin schließen.

4.2.5 Zusammenfassung Diethyl-p-toluidin

Durch die Methylsubstitution am aromatischen System in para-Stellung kommt es zu einem veränderten Fragmentierungsverhalten der Diethylaminoseitengruppe.

Es treten mehrfach Verletzungen der *Even-Electron*-Regel durch Methylradikalverluste auf. Dies wird durch den unerwarteten Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-toluidins deutlich. Den Hauptanteil dieser Fragmentierung hat dabei die Abspaltung der Ringmethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion durch ein Wasserstoffatom der Diethylaminoseitengruppe. Mit deutlich geringerer Intensität kommt es zum Verlust der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylseitenkette.

Der Hauptfragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe bleibt unabhängig von der Substitution am aromatischen System. Dies gilt sowohl für unimolekulare als auch für stoßaktivierte Fragmentierungsbedingungen. Für das Diethyl-*p*-toluidin lässt sich feststellen, dass eine Stoßaktivierung nicht zu zusätzlichen Fragmenten aus dem Molekül-Radikalkation führt. Erst in den Spektren der Fragmente, die mindestens ein Methylradikal verloren haben, treten weitere Fragmente auf. In vielen Fällen handelt es sich um Kombinationsverluste, die unter unimolekularen Bedingungen nur konsekutiv zu beobachten sind. Der C_2H_6 -Verlust aus dem m/z 148-Fragment wird intensiver als beim Diethylanilin beobachtet, was durch einen zusätzlichen radikalischen Anteil am Mechanismus aufgrund der Methylsubstitution hervorgerufen wird.

Insgesamt stehen dem Diethyl-*p*-toluidin deutlich mehr Fragmentierungswege zur Verfügung als dem Diethylanilin, auch wenn die vorherrschenden Prozesse für viele Fragmente identisch oder zumindest sehr ähnlich sind.

4.3 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-m-toluidin

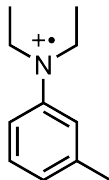


Abbildung 4.31: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-m-toluidins (m/z 163).

Abbildung 4.31 zeigt die Strukturformel des *N,N*-Diethyl-3-methylanilins, das als *N,N*-Diethyl-m-toluidin⁴ bekannt ist. Massenspektrometrische Untersuchungen zu dieser Verbindung sind ebenso wie beim Diethyl-p-toluidin nicht bekannt.

Das Diethyl-m-toluidin zeigt das gleiche Fragmentierungsverhalten wie das para-Isomer. Es treten weder in den unimolekularen (Abbildung B.16) noch in den stoßaktivierten (Abbildung B.17) MIKE-Spektren zusätzliche Signale oder Fragmentierungsprozesse auf. Auch in der relativen Intensität der einzelnen Fragmente sind kaum signifikante Unterschiede zu beobachten. Eine besondere Beeinflussung des Fragmentierungsverhaltens durch den desaktivierenden meta-Substituenten im Vergleich zur para-Substitution scheint nicht gegeben. Somit kann von den gleichen Fragmentierungsreaktionen ausgegangen werden.

In Abbildung 4.32 sind exemplarisch die MIKE-Spektren des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-m-toluidins unter unimolekularen (a) und stoßaktivierten (b) Bedingungen gezeigt. Es tritt mit dem Verlust eines Methylradikals eine Verletzung der *Even-Electron*-Regel auf [29]. Deuterierungsexperimente (Abbildung B.18) bestätigen die Schlussfolgerung, die bei der para-Verbindung getroffen wurde. Der Verlust eines Methylradikals aus dem Molekül-Radikalkation findet nur aus einer der Ethylketten der Diethylaminoseitengruppe statt, während die Methylabspaltung aus dem m/z 148-Fragment-Ion sowohl aus der *N*-Ethylkette als auch von der Ringmethylgruppe stammen kann. Es bestätigt sich sowohl aus dem MIKE-Spektrum der deuterierten Verbindung (Abbildung B.18 (b)) als auch aus dem Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions (Abbildung B.16 (b)), dass der Verlust der Ringmethylgruppe den größeren Anteil zum Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Vorläufer beiträgt.

⁴Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-m-toluidin bezeichnet.

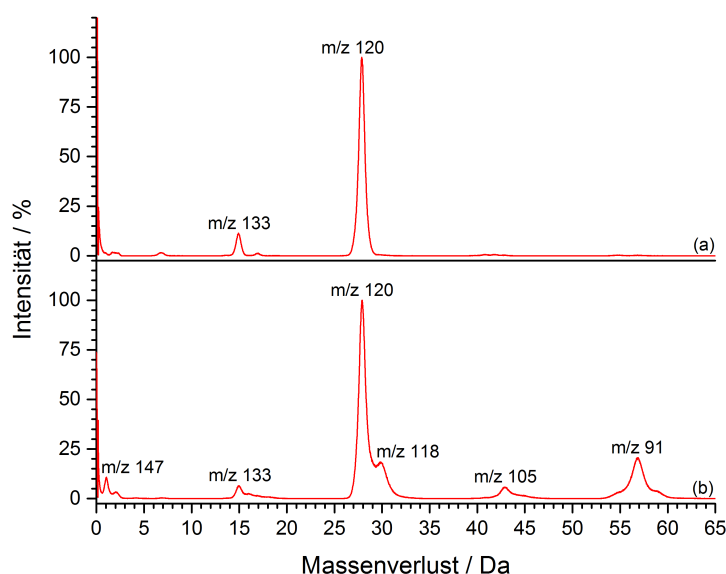


Abbildung 4.32: MIKE-Spektren der m/z 148-Fragment-Ionen des Diethyl-*m*-toluidins: (a) unimolekular, (b) stoßaktiviert.

Die ermittelten KER-Werte zeigen sowohl unter unimolekularen (Tabellen A.6 und A.7) als auch stoßaktivierten Bedingungen (Tabelle A.8) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten, die bei der *para*-Verbindung bestimmt wurden. Dies ist eine weitere Bestätigung für das gleiche Fragmentierungsverhalten der beiden Verbindungen und sich nur in der Position der Ringmethylgruppe unterscheidenden Strukturen der einzelnen Vorläufer. Dabei hat die *meta*- oder *para*-Position der Ringmethylgruppe keinen entscheidenden Einfluss auf die Fragmentierung.

4.4 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-o-toluidin

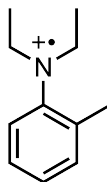


Abbildung 4.33: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-o-toluidins (m/z 163).

Die Strukturformel des *N,N*-Diethyl-2-methylanilins ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Bekannt ist diese Verbindung unter dem Namen *N,N*-Diethyl-o-toluidin⁵. Massenspektrometrische Untersuchungen zu dieser Verbindung sind nicht bekannt.

Im Vergleich mit dem Fragmentierungsverhalten der bisher untersuchten Diethyltoluidine lassen sich Rückschlüsse auf eine Beeinflussung der Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe durch die ortho-ständige Methylgruppe ziehen. In den Massenspektren der drei Diethyltoluidine findet sich kein Hinweis auf einen Ortho-Effekt bei der Fragmentierung des Molekül-Radikalkations (Abbildung 4.3). Lediglich die leicht erhöhte Intensität des m/z 118-Fragments der ortho-Verbindung lässt auf eine stärkere Beeinflussung des Fragmentierungsverhaltens der Diethylaminoseitengruppe durch die ortho-ständige Methylgruppe schließen.

4.4.1 Unimolekulare Fragmentierung von Diethyl-o-toluidin

Die MIKE-Spektren des Diethyl-o-toluidins unterscheiden sich in den beobachteten Fragmenten nicht von denen der beiden isomeren Diethyltoluidine. So zeigt sich im MIKE-Spektrum des Molekül-Radikalkations (Abbildung B.19 (a)) nur der Verlust eines Methylradikals, der zum m/z 148-Fragment führt.

Das MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ion ist in Abbildung 4.34 gezeigt. Hier lässt sich als vorherrschender Prozess, genau wie bei den bisher betrachteten Verbindungen, der Verlust von 28 Da beobachten. Bei einem Massenverlust von 15 Da tritt das m/z 133-Fragment auf. Im Gegensatz zum meta- und zum para-Isomer ist hier die Intensität dieses Fragments jedoch deutlich erhöht, was für eine signifikante Beeinflussung des Fragmentierungsverhaltens durch die Position der

⁵Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-o-toluidin bezeichnet.

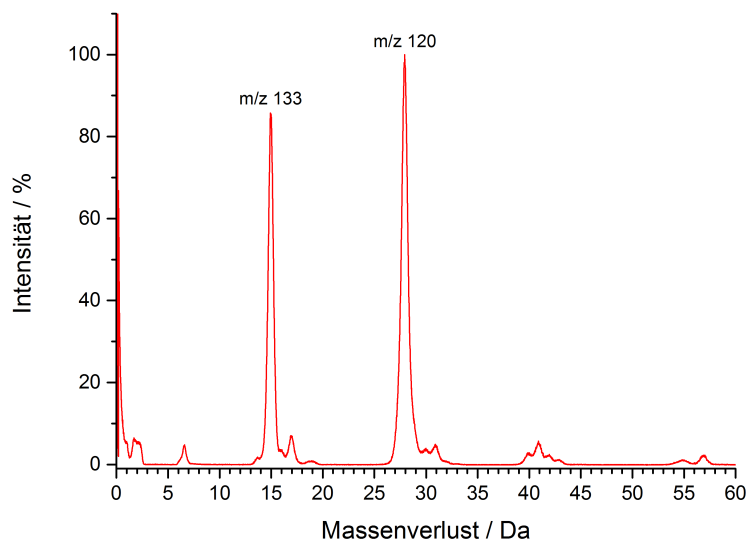


Abbildung 4.34: MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins.

Ringmethylgruppe spricht. Aufgrund der großen räumlichen Nähe der Ringmethylgruppe zur Methylengruppe kann die Methylengruppe beim Diethyl-*o*-toluidin an der Fragmentierung beteiligt sein. Ein solcher Ortho-Effekt tritt normalerweise nur bei der Fragmentierung des Molekül-Radikalkations auf und führt zu charakteristischen Fragmenten im Massenspektrum [7]. Das hier beobachtete Verhalten ist in der Literatur nicht bekannt. Eine genauere Betrachtung der ablaufenden Mechanismen, die zu der Intensitätserhöhung dieses Fragmentsignals führen, wird in Kapitel 4.4.2 durchgeführt.

Das MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Es zeigt sich im Vergleich zum m/z 133-Ion des Diethyl-*p*-toluidins (Abbildung 4.16 (b)) eine Intensitätsinversion der beiden auftretenden Fragmente. Für das Diethyl-*o*-toluidin tritt der Verlust eines Methylradikals (m/z 118) intensiver auf als der Verlust eines Wasserstoffradikals (m/z 132). Da die Fragmentierung des m/z 133-Ions beim Diethyl-*p*-toluidin Hinweise auf die Bildung und die Struktur des m/z 133-Ions liefern konnte, kann angenommen werden, dass der Hauptbildungsweg des m/z 133-Fragments beim Diethyl-*o*-toluidin zu einem Fragment führt, das mit größerer

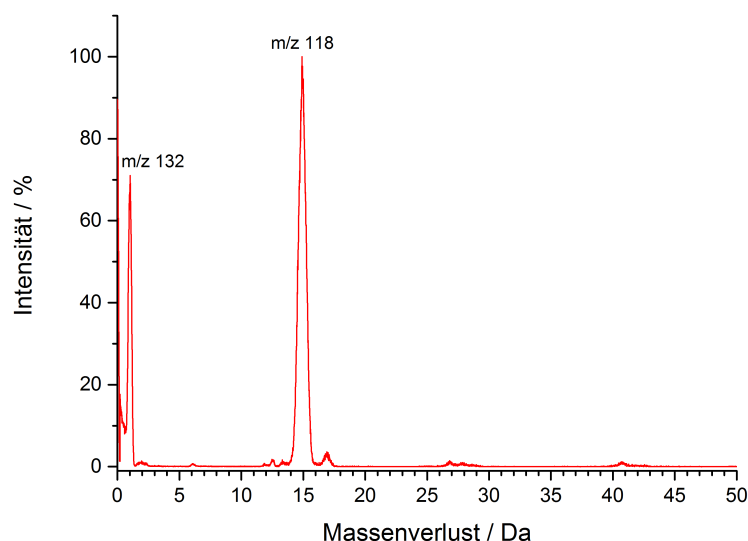


Abbildung 4.35: MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins.

Wahrscheinlichkeit ein Methylradikal als ein Wasserstoffradikal verlieren kann. Auch darauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Das durch den Ethenverlust aus dem m/z 148-Vorläufer entstehenden m/z 120-Fragment des Diethyl-*o*-toluidins (Abbildung B.19 (b)) zeigt ein identisches Fragmentierungsverhalten zum m/z 120-Fragment des Diethyl-*p*-toluidins (Abbildung 4.17 (a)). Für das *ortho*-Isomer treten die Verluste von 15 Da und 17 Da mit nahezu gleicher Intensität auf. Das MIKE-Spektrum des isomeren m/z 120-Ions des *N*-Ethyl-*o*-toluidins (Abbildung B.20) zeigt ein verringertes Signal für den 15 Da-Verlust bei gleichbleibender Intensität für den 17 Da-Verlust. Die Bildung der m/z 105- und m/z 103-Fragmente wurde für die mono- und disubstituierte *para*-Verbindung in Kapitel 4.2.2.3 besprochen. Da offensichtlich die Position der Ringmethylgruppe ab dem m/z 120-Fragment keinen Einfluss auf die ablaufende Fragmentierungsreaktionen nimmt, gelten die dort durchgeführten Überlegungen auch für die *ortho*-Verbindungen. Dieses Verhalten spricht entweder für Fragmentierungen, die unabhängig von diesem Strukturmerkmal sind, oder es kann ein Hinweis auf den Verlust der Positionsidentität der Ringmethylgruppe sein.

Im MIKE-Spektrum des m/z 118-Ions (Abbildung B.19 (c)) tritt für den Verlust von 27 Da, der zur Bildung des m/z 91-Fragment führt, ein deutlicher Intensitätsverringerung zum meta- und para-Isomer auf. Dies muss ein Effekt der Bildung des Fragmentes sein, der im Falle des ortho-Isomers zu einer anderen Struktur als bei der meta- oder para-Verbindung führt. Dies wird im Kapitel 4.4.2 weiter ausgeführt.

Das MIKE-Spektrum des m/z 93-Fragment-Ions (Abbildung B.19 (d)) des Diethyl-*o*-toluidins zeigt keinerlei Unterschiede zu den Spektren der beiden Isomere. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Hauptfragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe zu strukturell identischen Fragmenten führt.

Insgesamt ergibt sich für die Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins das gleiche Bild wie für die beiden isomeren Verbindungen. Die Fragmentierungswege sind identisch zu denen des Diethyl-*p*-toluidins (Abbildung 4.18). Einzig in den oben aufgezeigten Intensitätsunterschieden differiert das Fragmentierungsverhalten. Dies kann auf unterschiedliche Fragmentierungsreaktionen zurückgeführt werden, die formell zu einem Fragment mit gleichem m/z aber unterschiedlicher Struktur führen.

4.4.2 Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*o*-toluidins

Eine ortho-ständige Methylgruppe am aromatischen System führt zu einem Ortho-Effekt bei der Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe. In diesem Kapitel werden mechanistische Betrachtungen zum Methylradikalverlust aus dem m/z 148-Vorläufer-Ions und den Fragmentierungen der daraus entstehenden m/z 133- und m/z 118-Fragmente durchgeführt. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf den beobachteten Ortho-Effekt gelegt.

4.4.2.1 Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung des m/z 148-Ions

Der signifikante Intensitätsanstieg bei der Bildung des m/z 133-Fragments aus dem m/z 148-Vorläufer im Vergleich zum meta- und para-Isomer lässt entweder auf eine deutliche Bevorzugung einer der bereits bekannten Fragmentierungsmechanismen oder die Existenz weiterer, für die anderen Isomere nicht zugänglicher, Fragmentierungswege schließen.

Die Veränderung der Flugzeit der metastabilen Vorläufer bis zum Ort des Zerfalls über die Variation der Beschleunigungsspannung liefert einen signifikanten Anstieg der beobachteten Intensität des m/z 133-Fragments bei längeren Flugzeiten zum Ort des Zerfalls (Abbildung B.21). Hat das System mehr Zeit zur Verfügung, um seine interne Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade zu verteilen, findet ein radikalischer Bindungsbruch häufiger statt als bei kürzeren Flugzeiten. Dieses Ergebnis muss mit Vorsicht betrachtet werden, da die Stabilität des Signals und die Gesamtintensität der Fragmente bei sinkender Beschleunigungsspannung abnehmen. Somit kann der Intensitätsanstieg des m/z 133-Fragments zu hoch bestimmt worden sein. Die Verringerung der inneren Energie des Vorläufers durch Senken der Elektronenenergie führt nicht zu signifikanten Änderungen in der Intensität des m/z 133- relativ zum m/z 120-Fragments. Das MIKE-Spektrum des m/z 148-Vorläufer-Ions bei 12 eV Elektronenenergie (Abbildung B.22) zeigt eine sehr ähnliche Intensitätsverteilung der beiden Fragmente bei deutlich schlechterem Signal-zu-Rausch-Verhältnis als bei 70 eV (Abbildung 4.34). Die Verringerung der Intensität des m/z 133-Fragments um maximal 15 Prozentpunkte kann ein Artefakt der sehr geringen Intensitäten sein, wodurch sehr kleine Intensitätsschwankungen zu 10 % abweichende Intensitäten bei der Normierung führen können. Aus diesen Daten lässt sich schließen, dass der Verlust von einem Methylradikal aus dem m/z 148-Vorläufer kein Hochenergieprozess ist.

Die bei der Methylradikalabspaltung freigesetzte kinetische Energie unterscheidet sich mit 55 ± 8 meV nicht von den für die meta- und para-Verbindung bestimmten Werten (Tabelle A.6). Daher muss der homolytische Bindungsbruch auch für das ortho-Isomer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Fragmentierung sein und alle Umlagerungen unabhängig davon vor der Fragmentierung ablaufen.

Die möglichen Fragmentierungsmechanismen zum Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Ion sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Ebenso wie beim Diethyl-p-toluidin ergeben sich, aufgeteilt nach dem Fragmentierungsort, drei Gruppen von möglichen Mechanismen. Der Bindungsbruch in der *N*-Ethylkette (Mechanismus A) ist unabhängig von der Ringmethylgruppe und daher auch von ihrer Position relativ zur Diethylaminoseitengruppe. Für den Verlust der Ringmethylgruppe hingegen ergeben sich aus der ortho-Position der Ringmethylgruppe drei Möglichkeiten (Mechanismen B). Der direkte Verlust dieser Gruppe (Mechanismus B1) ist aufgrund des entstehenden distonischen Fragments sehr unwahrscheinlich. Für den Verlust

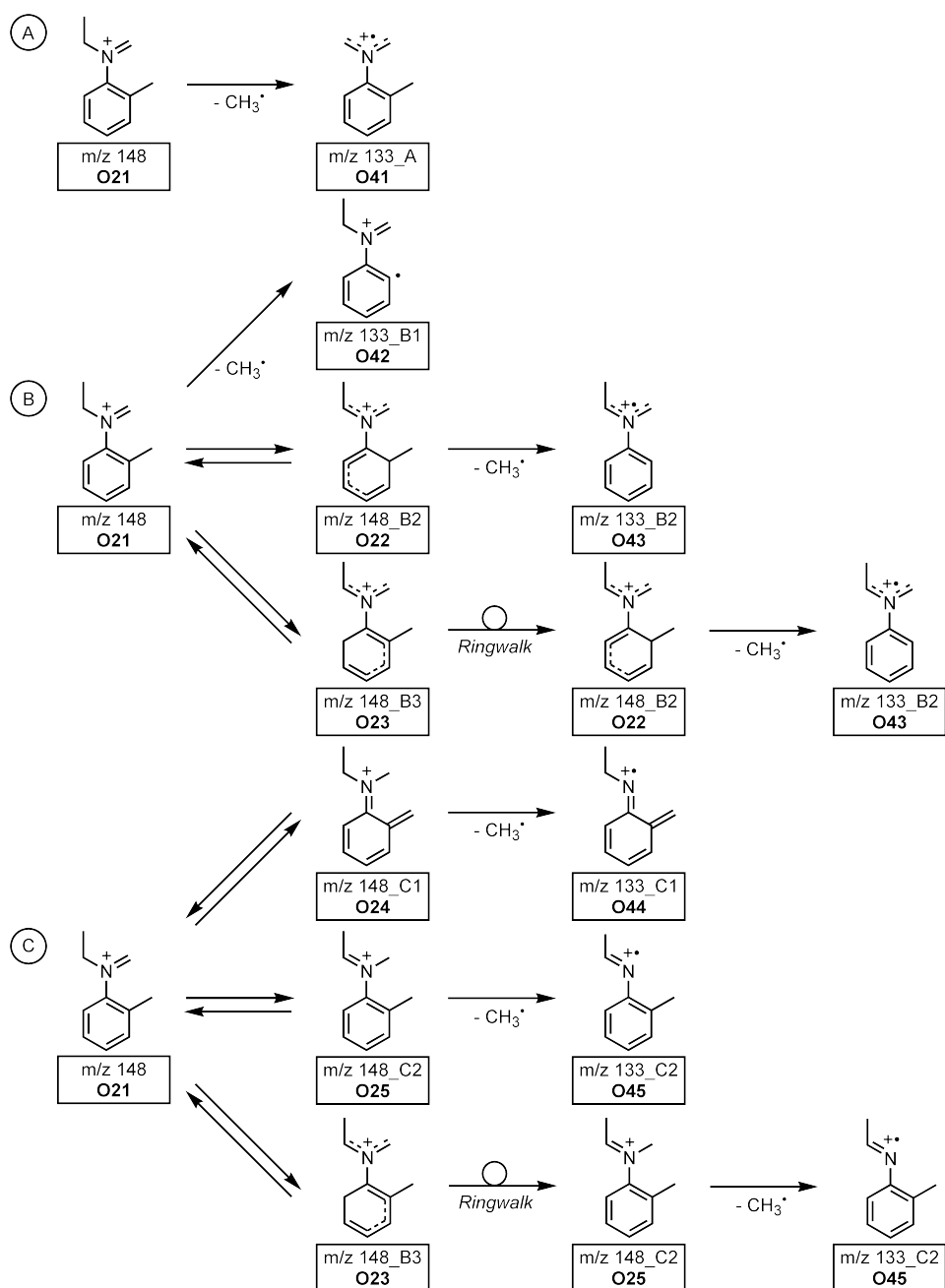


Abbildung 4.36: Mögliche Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 15 Da aus dem m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-toluidins. A: Verlust aus der *N*-Ethylgruppe, B: Verlust der Ringmethylgruppe, C: Verlust der *N*-Methylengruppe.

der Ringmethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion kann ein Wasserstoffatom der *N*-Ethylkette sowohl auf die methylsubstituierte (Mechanismus B2) als auch auf die unsubstituierte ortho-Position (Mechanismus B3) übertragen werden. Im ersten Fall kann die Ringmethylgruppe sofort abgespalten werden, im zweiten Fall muss das Wasserstoffatom erst über einen Wasserstoff-*Ringwalk* an die entsprechende substituierte Position wandern. Aus sterischen Gründen erscheint die Übertragung des Wasserstoffatoms auf die substituierte ortho-Position unwahrscheinlicher als auf die unsubstituierte, sodass der Verlust der Ringmethylgruppe nicht bevorzugt sein sollte. Allerdings ist ein Wasserstoff-*Ringwalk* energetisch so wenig anspruchsvoll, dass es für das Ablaufen dieser Reaktion nicht relevant sein sollte, wohin das Wasserstoffatom im ersten Schritt der Umlagerung verschoben wird.

Im Gegensatz zum Diethyl-*p*-toluidin ist beim Diethyl-*o*-toluidin die Bildung eines *N*-Ethyl-*N*-methyliminium-Ions durch die räumliche Nähe der Methylen- und der Ringmethylgruppe deutlich vereinfacht. Über eine, der Fragmentierung vorgelagerte, reversible Umlagerungsreaktion kann ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe auf die *N*-Methylengruppe übertragen werden (Mechanismus C1). Es entsteht am Stickstoffatom eine Methylgruppe, die durch einen homolytischen Bindungsbruch abgespalten werden kann. Ein solcher Verlust von *N*-Methylgruppen aus Iminium-Ionen ist für aliphatische Aminverbindungen literaturbekannt [8]. Diese durch den Ortho-Effekt hervorgerufene Umlagerung sollte energetisch deutlich gegenüber der Übertragung eines Wasserstoffatoms auf das aromatische System mit anschließender Wasserstoffwanderung zur Methylengruppe bevorzugt sein, die auch bei der para-Verbindung möglich gewesen wäre und dort durch Isotopenmarkierungsexperimente ausgeschlossen werden konnte. Die Übertragung eines Wasserstoffatoms auf die Methylengruppe kann über einen 1,3-Wasserstoff-Verschiebung stattfinden (Mechanismus C2). Alternativ ist die Übertragung eines Wasserstoffatoms auf das Ringsystem mit anschließender Wasserstoffwanderung möglich (Mechanismus C3). In beiden Fällen wird die Ringmethylgruppe nicht in die Fragmentierung mit einbezogen. Daher wird eine untergeordnete Bedeutung der Mechanismen C2 und C3 zum Methylradikalverlust vermutet.

Insgesamt erscheint Mechanismus C1 für den Methylradikalverlust am wahrscheinlichsten. Dies kann durch die durchgeführten Isotopenmarkierungsexperimente weiter bestätigt werden. Das MIKE-Spektrum des *m/z* 155-Fragment-Ions des Diethyl-*d*₁₀-*o*-toluidins ist in Abbildung 4.37 (a) gezeigt. Sowohl für den Verlust eines Methylradikals

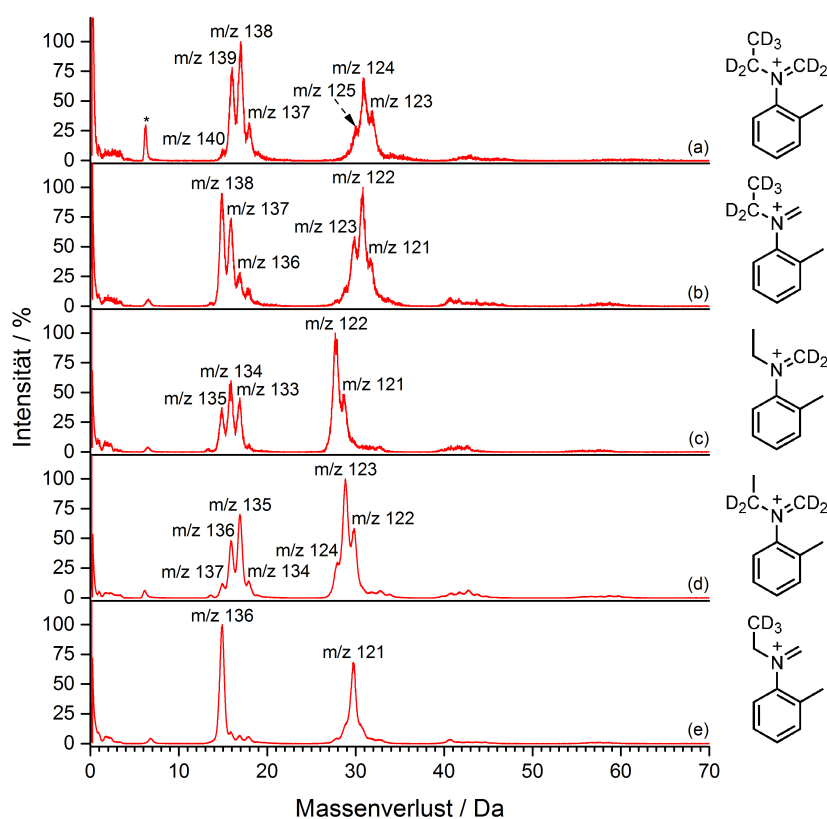


Abbildung 4.37: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen der deuterierten Diethyl-*o*-toluidine: (a) m/z 155 des Diethyl- d_{10} -*o*-toluidins, (b) m/z 153 und (c) m/z 150 des Diethyl- d_5 -*o*-toluidins, (d) m/z 152 des Diethyl-1,1 d_4 -*o*-toluidins, (e) m/z 151 des Diethyl-2,2,2 d_6 -*o*-toluidins.

als auch für den Verlust von Ethen tritt ein starkes Auswaschen des Deuteriumlabels auf. Dieses Verhalten konnte weder beim meta- noch beim para-Isomer beobachtet werden. Da die drei m/z 155-Fragmente der drei Diethyl- d_{10} -toluidine aufgrund des vorangegangenen Verlusts eines perdeuterierten Methylradikals ohne Hinweis auf ein Auswaschen des Labels mit Ausnahme der Position der Ringmethylgruppe strukturell gleich sind, muss dieses unterschiedliche Fragmentierungsverhalten der m/z 155-Vorläufer über Umlagerungen vor der Fragmentierung erklärt werden. Der Verlust eines Methylradikals führt zu einer Fragmentgruppe, die aus Verlusten von CH_3 - (m/z 140), CH_2D - (m/z 139), CHD_2 - (m/z 138) und CD_3 -Radikalen (m/z 137)

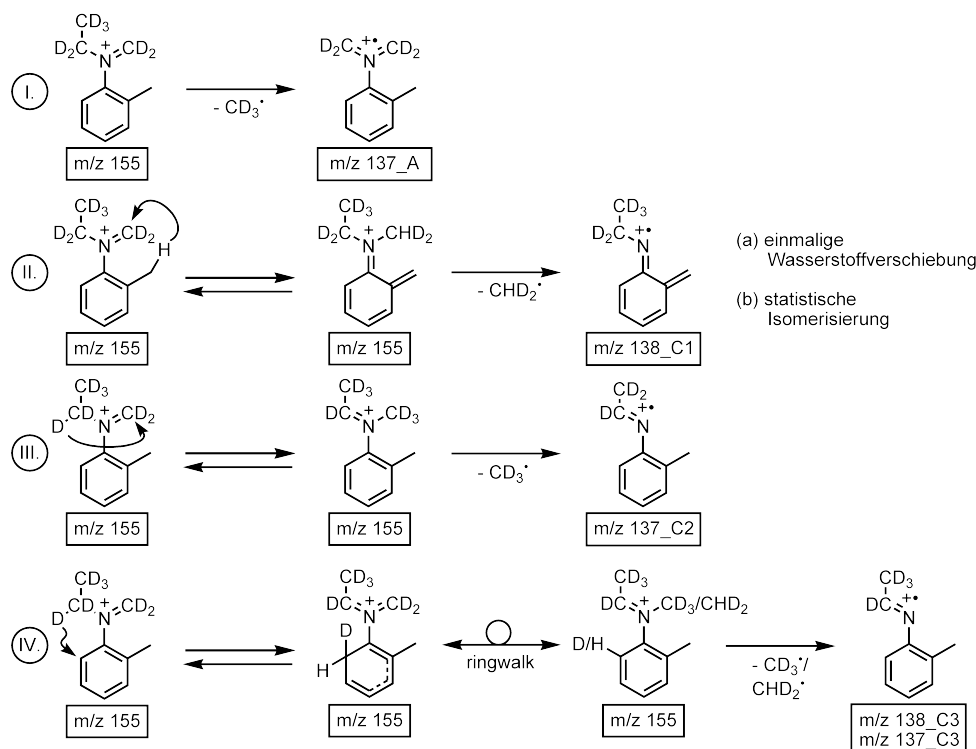


Abbildung 4.38: Mögliche Wasserstoffumlagerungen zum Methylradikalverlust aus den $[\text{M-Methyl}]^+$ -Fragment-Ionen der deuterierten Diethyl-o-toluidine gezeigt am Diethyl- d_{10} -o-toluidin, die das Auswaschen der Deuteriummarkierung erklären. I: einfacher Bindungsbruch, II: Isomerisierung zwischen Ringmethyl- und Methylengruppe, III: 1,3-H/D-Verschiebung, IV: Isomerisierung durch Wasserstoffwanderung über den Ring.

entsteht. Die beobachteten Intensitäten (Tabelle A.11) geben weder einen Hinweis auf ein statistisches Auswaschen aller Wasserstoff- und Deuteriumatome noch auf eine statistische Mischung der sieben Deuterium- und der drei Wasserstoffatome der exocyclischen Gruppen. Das gleiche Verhalten wird auch in den MIKE-Spektren der $[\text{M-Methyl}]^+$ -Ionen weiterer an der Diethylaminoseitengruppe teildeuterierter Diethyl-o-toluidine beobachtet (Abbildung 4.37 (b-d)).

Um das Auswaschen des Deuteriumlabels zu erklären, sind verschiedene Umlagerungsreaktionen möglich. Ein Überblick darüber ist in Abbildung 4.38 anhand des $[\text{M-18}]^+$ -Ions des Diethyl- d_{10} -o-toluidins gegeben. Der Hauptanteil dieser Umlagerungsreaktionen umfasst eine Wasserstoffübertragung auf die *N*-Methylengruppe mit anschließender Abspaltung der dort entstehenden Methylgruppe (Reaktionen

II, III und IV). Zusätzlich kann der Verlust der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette einen Beitrag liefern (Reaktion I). Diese Fragmentierungsreaktion beinhaltet keine Wasserstoffverschiebung, ist aber im Vergleich zu den anderen möglichen Reaktionen die einzige, die die endständige Methylgruppe und damit die dort vorhandenen Wasserstoff- oder Deuteriumatome mit einbezieht. Die wahrscheinlichste Umlagerungsreaktion ist die Wasserstoffverschiebung zwischen Ringmethyl- und Methylengruppe (Reaktion II). Diese Reaktion ist reversibel und liefert dadurch sowohl einen, durch einmalige Wasserstoffübertragung hervorgerufenen, gerichteten als auch einen statistischen Beitrag, bei dem durch mehrmalige Isomerisierung eine statistische Verteilung der zwei Deuterium- und der drei Wasserstoffatome an Ringmethyl- und Methylengruppe vorliegt. Hierbei sei noch anzumerken, dass nach der Isomerisierung nicht notwendigerweise die *N*-Methylgruppe, sondern auch die Ringmethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion abgespalten werden kann. Bei einer statistischen Verteilung der Wasserstoff- und Deuteriumatome der beiden Gruppen kann nicht zwischen diesen beiden Mechanismen unterschieden werden.

Ein Vergleich zwischen den nach den Mechanismen in Abbildung 4.38 berechneten und den gemessenen Fragmentintensitäten (Tabelle A.11) findet sich in Abbildung 4.39. Es zeigt sich, dass die vorgeschlagenen Mechanismen grundsätzlich eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten ergeben. Sowohl die einmalige als auch die statistische Wasserstoffverschiebung zwischen Ringmethyl- und Methylengruppe sowie die Wasserstoffwanderung über den Ring liefern jeweils Beiträge von 25-30 % zu den beobachteten Fragmentintensitäten. Die 1,3-H/D-Verschiebung und der Bindungsbruch in der *N*-Ethylkette zeigen mit 14 % und 4 % einen deutlich geringeren Anteil an der Gesamtintensität. Zusätzlich zu den Wasserstoffverschiebungen ist eine Umlagerung der Ethylmethyleniminiumfunktion über einen Ion-Molekül-Komplex möglich. Dabei wird die endständige Methylgruppe der Ethylkette auf die Methylengruppe übertragen. Bei symmetrisch markierten Verbindungen verändert sich durch eine solche Methylgruppenverschiebung nichts an den beobachteten Fragmentintensitäten, da bei diesen Verbindungen die Methylengruppe und die CH₂-Gruppe der Ethylkette identisch sind. Sie spielt daher bei der Berechnung der Fragmentintensitäten nur für die beiden [M-Methyl]⁺-Ionen der asymmetrisch deuterierten Verbindung eine Rolle. Da bei dieser Verbindung nur eine der Ethylketten markiert vorliegt, sind die Methylen- und die CH₂/CD₂-Gruppe der Ethylkette nicht identisch. Eine Verschiebung der endständigen Methylgruppe auf die

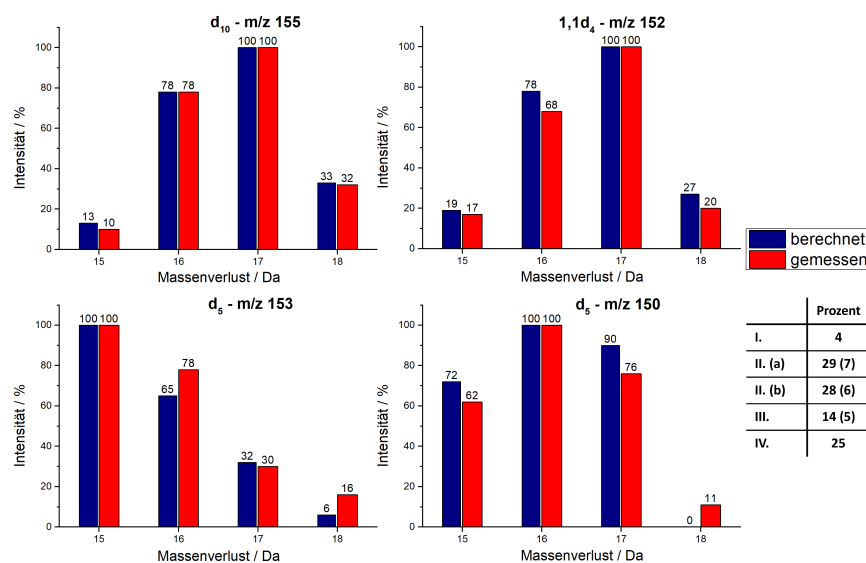


Abbildung 4.39: Vergleich der berechneten (blau) und der gemessenen (rot) Fragmentintensitäten basierend auf den möglichen Wasserstoffumlagerungsreaktionen für den Methylradikalverlust aus den $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der deuterierten Diethyl-*o*-toluidine. Die in Klammern angegebenen Prozentzahlen geben den Anteil eines Ion-Molekül-Komplexes am Mechanismus an.

Methylengruppe führt zu veränderten Intensitäten für die einzelnen Abspaltungen. Ohne die Annahme von ungefähr 25 % über diesen Prozess umgelagerter Ionen konnten die berechneten nicht mit den gemessenen Daten zur Übereinstimmung gebracht werden. Daher kann von einer solchen Umlagerungsreaktion bei allen untersuchten Verbindungen ausgegangen werden.

Trotz Annahme eines Ion-Molekül-Komplexes wird die Intensität für den Verlust eines perdeuterierten Methylradikals bei beiden $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der asymmetrisch deuterierten Verbindung zu gering berechnet. Im Falle des m/z 153-Ions ($[M-15]^+$ -Ion) kann dies darauf zurückzuführen sein, dass die Deuteriumatome der endständigen Methylgruppe in allen Wasserstoffumlagerungen nicht betrachtet wurden. Bei der Fragmentierung des m/z 151-Ions des Diethyl-2,2,2d₆-*o*-toluidins wird der gleiche Effekt beobachtet. Hier liegt lediglich die endständige Methylgruppe der Ethylkette markiert vor und im MIKE-Spektrum (Abbildung 4.37 (e)) wird nur ein sehr geringes Auswaschen des Labels beobachtet. Daher ist die oben getroffene Annahme,

dass die Wasserstoff- und Deuteriumatome der endständigen Methylgruppe für das Auswaschen der Markierung kaum eine Rolle spielen, bestätigt.

Die Abspaltung von Ethen führt bei den deuterierten Diethyl-*o*-toluidinen nicht zu einem Signal, das einer Wasserstoffübertragung mit anschließendem Bindungsbruch zuzuordnen ist, sondern ebenfalls zu einer Signalgruppe, die auf vorgelagerte Wasserstoffverschiebungen hindeutet. Im Falle des m/z 155-Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*o*-toluidins ergibt sich eine Signalgruppe, die aus den Verlusten von $C_2H_2D_2$ (m/z 125), C_2HD_3 (m/z 124) und C_2D_4 (m/z 123) hervorgeht. Aus dieser Beobachtung und den Signalgruppen der anderen teildeutierten Verbindungen geht hervor, dass lediglich die Wasserstoff- oder Deuteriumatome der CH_2/CD_2 -Gruppe der *N*-Ethylkette und der *N*-Methylengruppe an diesen Umlagerungen beteiligt sind (Tabelle A.12). Die Fragmentierung des m/z 151-Ions des Diethyl-2,2, d_6 -*o*-toluidins führt sowohl für den Ethen- als auch den Methylradikalverlust zu einem vernachlässigbaren Auswaschen des Labels, sodass die markierte endständige Methylgruppe nicht an diesen Prozessen beteiligt sein kann.

Neben einer Markierung der Wasserstoffatome wurde wie beim Diethyl-*p*-toluidin auch beim Diethyl-*o*-toluidin eine Kohlenstoffmarkierung durchgeführt. Auch hier wurde nur eine der beiden Ethylketten der Diethylaminoseitengruppe markiert, um über die zwei daraus entstehenden $[M-Methyl]^+$ -Ionen nicht nur zwischen den Kohlenstoffatomen der Diethylaminoseitengruppe und der Ringmethylgruppe, sondern auch zwischen den Kohlenstoffatomen der Ethylkette und der Methylenfunktion unterscheiden zu können. Der m/z 150-Vorläufer, bei dem die Kohlenstoffatome der Ethylkette markiert vorliegen, zeigt im MIKE-Spektrum (Abbildung 4.40 (a)) bei einem Massenverlust von 15 Da die Abspaltung eines unmarkierten Methylradikals (m/z 135) und bei 30 Da den Verlust eines doppelt markierten Ethenmoleküls (m/z 120). Signale, die auf das Auswaschen der Kohlenstoffmarkierung hinweisen, treten nur mit vernachlässigbarer Intensität auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass trotz stark auftretenden Wasserstoffwanderungen das Kohlenstoffgrundgerüst intakt bleibt. Das kleine Signal bei einem Massenverlust von 16 Da kann über den Verlust der endständigen Methylgruppe der Ethylkette erklärt werden. Wie bei allen untersuchten Verbindungen beobachtet, ist der Anteil dieser Fragmentierung an der Gesamtintensität des Methylradikalverlusts sehr gering, aber vorhanden. Die in dem Spektrum beobachteten Fragmente treten auch im Spektrum der markierten para-Verbindung auf. Ebenso wie in den Spektren der unmarkierten Verbindungen

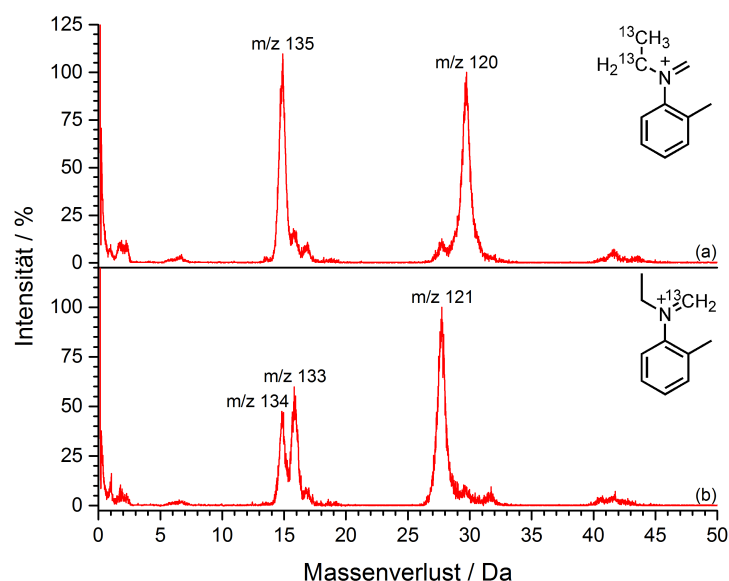


Abbildung 4.40: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des $^{13}\text{C}_2$ -markierten Diethyl-o-toluidins: (a) m/z 150, (b) m/z 149.

ist im Falle der ortho-Substitution die Intensität der Methylabspaltung gegenüber der para-Verbindung deutlich erhöht, was auf die zusätzliche Abspaltung des Methylkohlenstoffatoms zurückzuführen ist.

Dies kann über das MIKE-Spektrum des m/z 149-Ions, bei dem nur das Methylenkohlenstoffatom markiert ist, bestätigt werden (Abbildung 4.40 (b)). In diesem Spektrum treten drei Signale bei Massenverlusten von 15 Da (m/z 134), 16 Da (m/z 133) und 28 Da (m/z 121) auf. Es handelt sich dabei um die Abspaltungen von einem unmarkierten Methylradikal (m/z 134), einem markierten Methylradikal (m/z 133) und unmarkiertem Ethen (m/z 121). Ein Auswaschen der Kohlenstoffmarkierung ist nicht zu beobachten. Die Abspaltung eines unmarkierten Methylradikals tritt bei der para-Verbindung ebenfalls auf und ist im Zusammenhang mit dem Spektrum des m/z 150-Vorläufers (Abbildung 4.40 (a)) dem Verlust der Ringmethylgruppe und in einem sehr geringen Anteil der endständigen Methylgruppe der Ethylkette zuzuordnen, während der zusätzliche Verlust eines markierten Methylradikals eine schlüssige Bestätigung des Ortho-Effekts ist. Bei der para-Verbindung ist die Verschiebung eines Wasserstoffatoms von der Ringmethylgruppe auf die Me-

thylengruppe sehr aufwendig, wohingegen sie bei der ortho-Verbindung in einem Schritt über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verschoben werden kann. Die unerwartet hohe Intensität für den Verlust eines unmarkierten Methylradikals im Vergleich zur Intensität des markierten Methylradikalverlustes im MIKE-Spektrum des m/z 149-Vorläufers kann ein Produkt des primären Isotopeneffekts sein, auch wenn dieser für eine Markierung der Kohlenstoffatome gemeinhin nicht sehr ausgeprägt ist [98]. In diesem Fall wären aber sowohl der Verlust der unmarkierten endständigen Methylgruppe als auch der unmarkierten Ringmethylgruppe von der Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung betroffen, bei der beide beteiligte Kohlenstoffatome unmarkiert vorliegen. Der Verlust des markierten Methylradikals beinhaltet den Bindungsbruch zwischen einem markierten Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom. Insgesamt kann dies zu einer leichten Verringerung des m/z 133-Signal bei gleichzeitiger geringer Erhöhung des m/z 134-Signals führen.

Die KER-Werte für die perdeuterierten ortho-Verbindungen zeigen sowohl für den Methylradikal- (Tabelle A.6) als auch für den Ethenverlust (Tabelle A.7) eine leichte Erhöhung im Vergleich zu den KER-Werten für das unmarkierte Diethyl-*o*-toluidin. Im Falle der Kohlenstoffmarkierung ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Dies spricht dafür, dass sich die vorgelagerten Wasserstoffumlagerungen auf einer ähnlichen Zeitskala wie die Bindungsbrüche abspielen, was einen kleinen Einfluss bei Austausch der Wasserstoff- durch Deuteriumatome erklären würde. Dies wurde über quantenchemische Rechnungen überprüft.

In Abbildung 4.41 sind die berechneten Energien der in Abbildung 4.36 gezeigten Fragmentierungswege zum Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 148-Vorläufer gezeigt. Zusätzlich sind die Energien für den Verlust von Ethen dargestellt (schwarzer Weg). Es ist zu erkennen, dass der Verlust von Ethen die energetisch günstigste Fragmentierungsreaktion ist. Die Umlagerungsreaktion, bei der ein Wasserstoffatom von der Ringmethyl- auf die Methylengruppe über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verschoben wird (Mechanismus C1, grüner Weg), ist energetisch günstiger als der Ethenverlust. Dabei ist zu beachten, dass für den Methylradikalverlust über diesen Mechanismus auch die an die Umlagerung anschließende Methylabspaltung betrachtet werden muss. Diese besitzt eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als die Umlagerung oder der Ethenverlust. In Abbildung 4.42 sind die berechneten Ratenkonstanten der Fragmentierungswege dargestellt. Hier zeigt sich, dass der Ethenverlust im experimentell zugänglichen Zeitbereich gegenüber allen Methylradikalverlusten

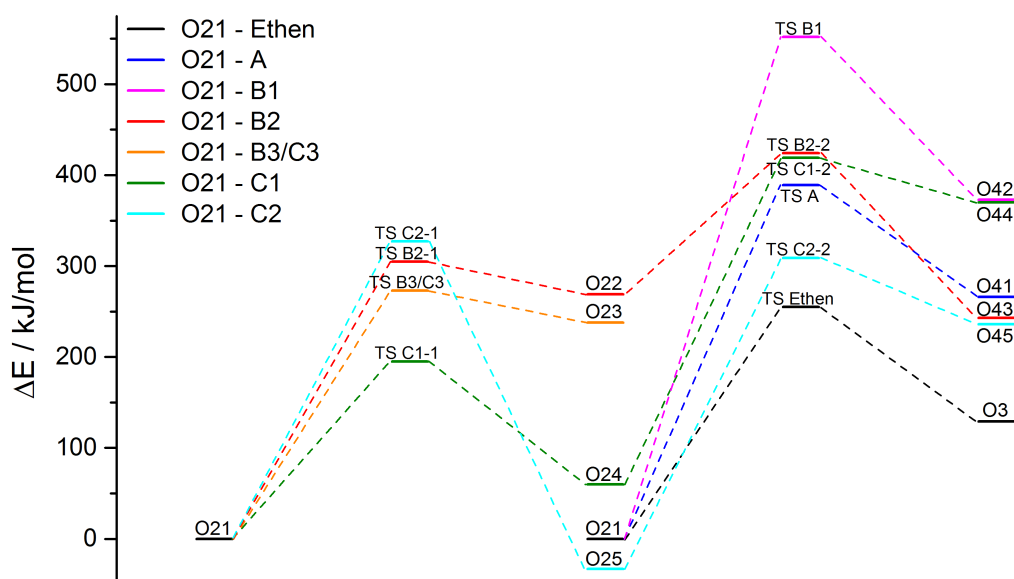


Abbildung 4.41: Berechnete Energien der möglichen Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen des m/z 148-Fragment-Ions des Diethylo-toluidins.

bevorzugt ist. Das m/z 148-Fragment benötigt für die Abspaltung von Ethen die geringste innere Energie, was sich in den MIKE-Spektren durch die höchste Intensität der beobachteten Fragmente zeigt (Abbildung 4.34).

Bei Betrachtung der Methylradikalabspaltungen muss zwischen direkten Bindungsbrüchen und Reaktionswegen, die aus einer vorgelagerten Umlagerung mit anschließendem Bindungsbruch bestehen, unterschieden werden. Für die direkte Methylabspaltung finden sich zwei mögliche Mechanismen, die beide die energetisch anspruchsvollsten Wege darstellen. Der direkte Verlust der Ringmethylgruppe (Mechanismus B1, pinker Weg) benötigt mit über 500 kJ/mol die höchste Aktivierungsenergie und ist kinetisch am stärksten gehemmt. Der Verlust der endständigen Methylgruppe (Mechanismus A, blauer Weg) benötigt mit ungefähr 350 kJ/mol eine sehr hohe Aktivierungsenergie. Kinetisch ist diese Abspaltung gegenüber dem Ethenverlust gehemmt, gegenüber der Methylabspaltung über B1 jedoch deutlich be-

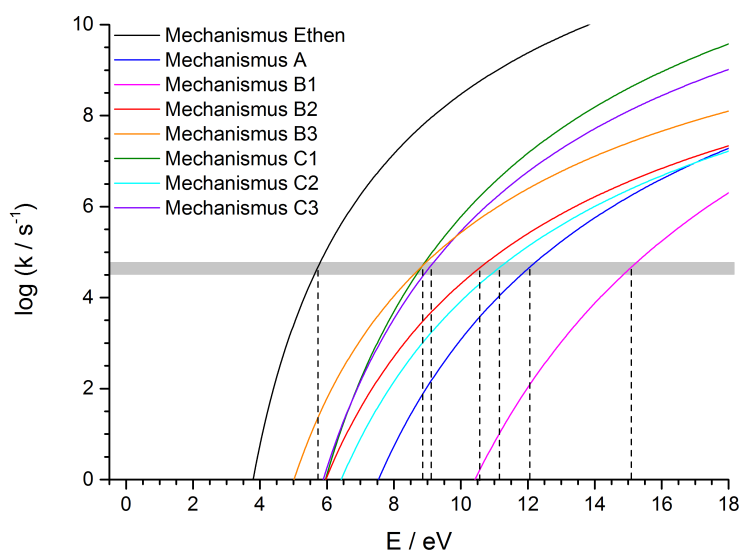


Abbildung 4.42: Berechnete Ratenkonstanten der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der möglichen Wasserstoffumlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen für das m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-toluidins mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich.

vorzugt. Aus den experimentellen Daten ergibt sich ein kleiner Anteil dieser Reaktion an den ablaufenden Methylabspaltungen.

Die Methylradikalabspaltungen, für die Wasserstoffumlagerungen vor dem homolytischen Bindungsbruch stattfinden müssen, treten als mindestens zweistufige Prozesse auf. Für den Verlust der Ringmethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion ergeben sich aufgrund der ortho-Substitution zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Die Übertragung des Wasserstoffatoms auf die substituierte ortho-Position (Mechanismus B2, roter Weg) unterscheidet sich dabei energetisch nur leicht von der Übertragung auf die unsubstituierte Position (Mechanismus B3, orangefarbener Weg). Beide Prozesse benötigen eine Aktivierungsenergie von knapp 300 kJ/mol und sind damit thermodynamisch günstiger als die direkten homolytischen Bindungsspaltungen. Im Falle von Mechanismus B3 muss das Wasserstoffatom über das Ringsystem wandern, um an der anderen ortho-Position die Ringmethylgruppe zu verdrängen. Diese Umlagerungen sind energetisch wenig anspruchsvoll und die Abspaltung der Methylgruppe ist bei beiden Wegen identisch. Über Betrachtung der Ratenkonstanten der einzelnen

Reaktionsschritte kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den jeweiligen Mechanismus bestimmt werden (Abbildung B.23, oben). Da die Methylabspaltung kinetisch sehr begünstigt ist, ist in beiden Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Übertragung des Wasserstoffatoms auf das Ringsystem. Dabei zeigt sich eine eindeutige Bevorzugung der Übertragung auf die unsubstituierte ortho-Position (B3 Isomerisierung), was aus sterischen Gründen erwartet wurde. Im Vergleich mit den Ratenkonstanten der anderen möglichen Fragmentierungswege (Abbildung 4.42) ist der Verlust der Ringmethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion deutlich gegenüber dem Verlust der endständigen Methylgruppe über Mechanismus A bevorzugt, was durch die experimentellen Daten der Kohlenstoffmarkierung bestätigt wird (Abbildung 4.40).

Der Verlust eines Methylradikals aus der Methylenfunktion muss immer mit einer Wasserstoffwanderung verbunden sein. Der energetisch günstigste Fall ist die Übertragung eines Wasserstoffatoms der Ringmethylgruppe über einen sechsgliedrigen Übergangszustand mit anschließender Abspaltung des entstehenden Methylradikals (Mechanismus C1, grüner Weg). Die Wasserstoffübertragung ist dabei energetisch sogar günstiger als der Ethenverlust. Die Abspaltung des gebildeten Methylradikals ist energetisch deutlich anspruchsvoller. Bei einem Vergleich der Ratenkonstanten der beiden Prozesse (Abbildung B.23, unten) wird eine deutliche Bevorzugung der Isomerisierung beobachtet. Für die Wasserstoffverschiebung ist eine vergleichbare innere Energie wie für den Ethenverlust notwendig, die Methylabspaltung benötigt ungefähr 2.5 eV mehr Energie. Im Vergleich mit den anderen Methylabspaltungen ist dieser Fragmentierungsweg zusammen mit dem Verlust über Mechanismus B3 der günstigste. Dabei ist zu beachten, dass Mechanismus B3 aus mindestens vier Einzelprozessen besteht und daher mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit ablaufen wird. Dies geht auch aus den experimentellen Daten hervor.

Der Verlust der Methylenfunktion über eine 1,3-Wasserstoff-Verschiebung auf die Methylengruppe (Mechanismus C2, hellblauer Weg) ist die energetisch anspruchsvollste Umlagerung des *m/z* 148-Ions. Der aus dieser Isomerisierung entstehende Vorläufer kann über eine Verschiebung des Wasserstoffatoms auf die unsubstituierte ortho-Position am aromatischen System gemäß Mechanismus B3 und anschließender Umlagerung durch Übertragung auf die Methylenfunktion sowohl mit als auch ohne vorangehenden Wasserstoff-*Ringwalk* gebildet werden. Die anschließende Abspaltung des Methylradikals findet in beiden Fällen ausgehend vom gleichen Vorläufer statt

und ist energetisch weniger anspruchsvoll als die Wasserstoffumlagerungen. Bei einem Vergleich der Ratenkonstanten der einzelnen Schritte (Abbildung B.23) zeigt sich, dass für Mechanismus C2 die Wasserstoffverschiebung kinetisch anspruchsvoller als die Methylabspaltung ist. Für Mechanismus C3 ist die kinetisch anspruchsvollste Wasserstoffumlagerung, die Übertragung des Wasserstoffatoms auf das Ringsystem, weniger gehemmt als der Methylverlust, der identisch zur Methylabspaltung über Mechanismus C2 ist. Im Vergleich mit den Ratenkonstanten der anderen möglichen Fragmentierungswege (Abbildung 4.42) ist Mechanismus C2 stärker gehemmt als der Verlust der Ringmethylgruppe über Mechanismus B2, während Mechanismus C3 im experimentell zugänglichen Zeitbereich eine vergleichbare Ratenkonstante zu den Mechanismen B3 und C1 besitzt. Für Mechanismus C3 gelten ähnliche Überlegungen wie für Mechanismus B3, sodass von einer Bevorzugung des Mechanismus C1 ausgegangen werden kann.

Bei den ablaufenden Isomerisierungsreaktionen muss beachtet werden, dass es sich um reversible Prozesse handelt. Damit es zu einem Auswaschen des Deuteriumlabels kommt, darf die Rückreaktion im Vergleich zur Hinreaktion kinetisch nicht gehemmt sein, da ein Auswaschen nur möglich ist, wenn Wasserstoff- und Deuteriumatome über mehrfache Isomerisierung über das System verteilt werden können. Die berechneten Ratenkonstanten (Abbildung B.24) zeigen für drei der vier möglichen Isomerisierungen, dass die Rückreaktion kinetisch deutlich gegenüber der Hinreaktion bevorzugt ist. Nur im Falle der 1,3-Wasserstoff-Verschiebung ist die Rückreaktion, also die Übertragung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe auf die CH-Funktion der Ethylkette, kinetisch gehemmt. Beim Auswaschen der Deuteriummarkierung spielt diese Reaktion allerdings eine untergeordnete Rolle, da die drei anderen Wasserstoffumlagerungen deutlich wichtiger zum Verständnis der ablaufenden Wasserstoffwanderungen sind.

Die quantenchemischen Rechnungen bestätigen die experimentellen Daten soweit, dass die Wasserstoffübertragung von der Ringmethyl- auf die Methylengruppe mit anschließender Methylabspaltung energetisch und kinetisch die günstigste Möglichkeit zum Methylradikalverlust ist. Alle alternativen Fragmentierungswege sind kinetisch deutlich gegenüber Mechanismus C1 gehemmt oder beinhalten mehr Umlagerungsschritte vor der Fragmentierung und finden daher unter unimolekularen Bedingungen mit geringerer Wahrscheinlichkeit statt.

4.4.2.2 Mechanistische Betrachtung zur Fragmentierung der m/z 133- und m/z 118-Ionen

Im MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins (Abbildung 4.35) tritt eine Intensitätsinversion der beiden beobachteten Fragmente im Vergleich zum Diethyl-*p*- und Diethyl-*m*-toluidin auf. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass das m/z 133-Fragment, das über Mechanismus C1 gebildet wird, mit größerer Wahrscheinlichkeit ein Methyl- als ein Wasserstoffradikal abgespalten wird. Werden die Fragmentierungsreaktionen betrachtet, die für die einzelnen m/z 133-Ionen möglich sind, finden sich vier mögliche Fragmentierungsmechanismen zum Verlust eines Methylradikals und drei für eine Wasserstoffabspaltung (Abbildung 4.43).

Davon geht jeweils ein Mechanismus von einer Struktur des m/z 133-Ions aus, die über Mechanismus C1 aus dem m/z 148-Vorläufer entstanden ist. In beiden Fällen handelt es sich um einen einfachen homolytischen Bindungsbruch in der Ethylseitenkette, der zum Verlust der radikalischen Funktion und dadurch zu einem stabilen geradzahligen Fragment-Ion führt. Ausgehend von der Struktur des m/z 133-Fragments, die über Mechanismen C2/C3 erhalten wird (O45), lässt sich sowohl ein Methylradikal- und ein Wasserstoffradikalverlust über einfache radikalische Bindungsbrüche formulieren. Das Methylradikal wird dabei aus der Ethylkette verloren, während das Wasserstoffradikal von der Ringmethylgruppe abgespalten wird.

Die Bildung der m/z 133-Fragmente über die Mechanismen A und B2 sind deutlich gegenüber den Mechanismen C benachteiligt. Trotz allem liefern sie einen Beitrag zur Bildung des m/z 118- und m/z 132-Fragments. Für den Wasserstoffradikalverlust ergibt sich der gleiche Mechanismus wie bei der *para*-Verbindung (Mechanismus B2). Für den Methylverlust können zwei mögliche Mechanismen formuliert werden, von denen der erste unabhängig von der Ringmethylgruppe ist und bei den beiden anderen Isomeren ebenfalls stattfinden kann (Mechanismus A1). Der zweite Mechanismus beruht auf einer reversiblen Wasserstoffübertragung von der Ringmethylgruppe auf die Dimethylenaminofunktion (Mechanismus A2). Dadurch entsteht dort eine Methylgruppe die abgespalten werden kann.

Da die wahrscheinlichste Vorläuferstruktur (m/z 133_C1, O44) sowohl unter Abspaltung eines Methyl- als auch eines Wasserstoffradikals fragmentieren kann, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Energetisch (Abbildung B.25) zeigt sich, dass das m/z 133_C1-Ion (O44) die höchste Energie aller Vorläufer, die daraus

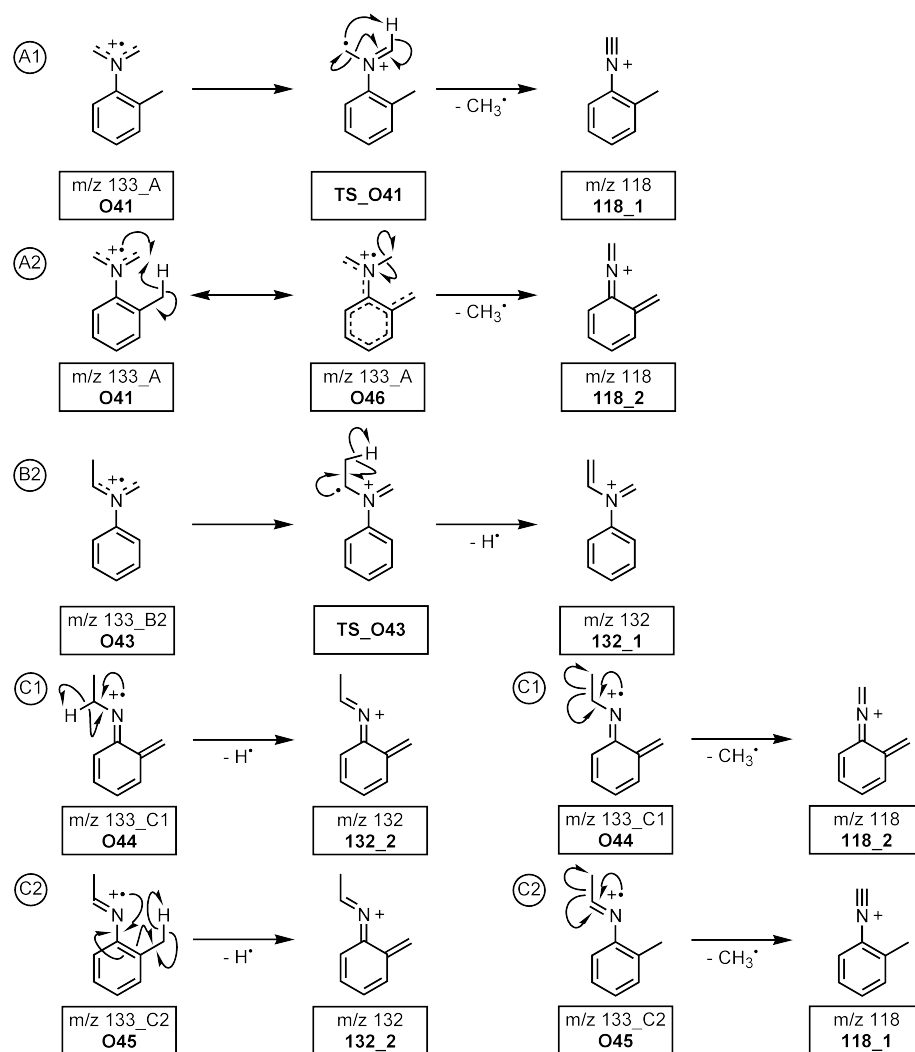


Abbildung 4.43: Mögliche Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 15 Da und 1 Da aus dem m/z 133-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-toluidin ausgehend von den unterschiedlichen Vorläuferstrukturen. Die einzelnen Mechanismen sind nach den Fragmentierungsmechanismen benannt, über die das m/z 133-Ion aus dem m/z 148-Vorläufer gebildet wird.

stattfindende Methylabspaltung die geringste Aktivierungsenergie besitzt. In einem ähnlichen Bereich befinden sich auch die Aktivierungsenergie des Wasserstoffverlustes aus diesem Vorläufer sowie der Methylverlust aus dem m/z 133_C2-Ion (O45). Die Fragmentierungen ausgehend von den m/z 133_A- (O41) und m/z 133_B2-Ionen (O43) sowie der Wasserstoffradikalverlust aus dem m/z 133_C2-Ion (O45) weisen deutlich erhöhte Aktivierungsenergien auf. Die berechneten Ratenkonstanten zeigen

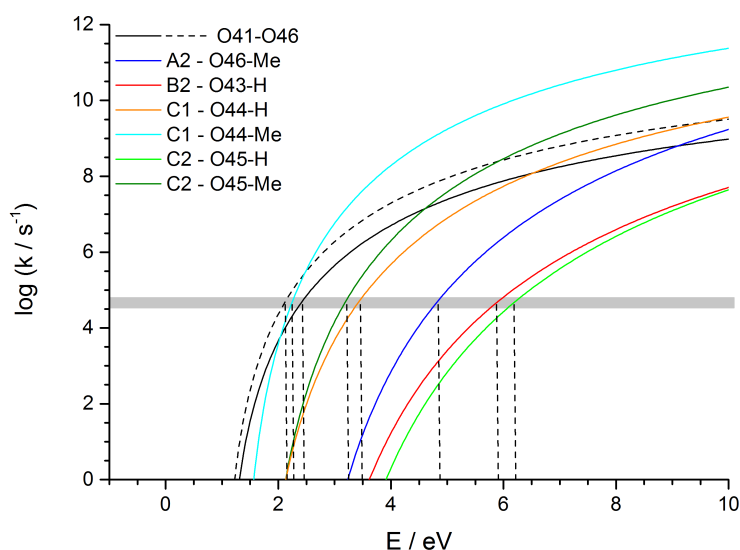


Abbildung 4.44: Berechnete Ratenkonstanten der Fragmentierungsreaktionen des m/z 133-Fragment-Ions (durchgezogene Linie: Hinreaktion, gestrichelte Linie: Rückreaktion).

ein ähnliches Bild (Abbildung 4.44). Kinetisch am meisten bevorzugt ist der Verlust des Methylradikals aus dem O44 (m/z 133_C1). Das erklärt den signifikanten Intensitätsanstieg im MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions (Abbildung 4.35). Die Wasserstoffabspaltung aus dem O44 ist kinetisch gegenüber dem Methylverlust gehemmt und findet sich im experimentell zugänglichen Zeitbereich bei einer ähnlichen inneren Energie wie der Methylverlust aus dem O45. Alle anderen Fragmentierungsreaktionen sind dagegen deutlich gehemmt. Die Isomerisierungsreaktion des O41 zum O46 (Mechanismus A2) ist zwar kinetisch ähnlich wie die Methylabspaltung aus dem O44 bevorzugt, der Methylverlust aus dem O46 ist allerdings so stark gehemmt, dass diese Reaktion keine große Bedeutung besitzt.

Die Intensitätsinversion der beiden Fragmente im MIKE-Spektrum des m/z 133-Ions ist auf die Struktur des m/z 133_C1-Fragments zurückzuführen, die aufgrund der bevorzugten Bildung dieses Fragments über den Mechanismus C1 aus dem m/z 148-Vorläufer mit dem größten Anteil vorliegt. Daraus ergibt sich die bevorzugte Bildung des m/z 118_2-Fragments, bei dem zwischen dem aromatischen Ring und dem Stickstoffatom eine Doppelbindung besteht. Im Gegensatz zum m/z 118_1-

Fragments, das eine HCN-Gruppe am Ring besitzt, kann das m/z 118_2-Ion nicht ohne Wasserstoffumlagerung und Bruch einer Doppelbindung ein HCN-Molekül abspalten, um zum m/z 91-Fragment zu zerfallen (Abbildung 4.43). Dies erklärt die deutlich geringere Intensität dieses Fragments im MIKE-Spektrum des m/z 118-Ions des Diethyl-*o*-toluidins im Vergleich zu den Spektren der m/z 118-Vorläufer der meta- oder para-Verbindung.

Es zeigt sich sehr deutlich, dass durch den Ortho-Effekt bei der Fragmentierung des m/z 148-Ions eine Reihe von Folgereaktionen ausgelöst werden, die die Intensitätsverteilung der daraus entstehenden Fragmente maßgeblich beeinflussen. Obwohl die auftretenden Fragmente bei allen drei Diethyltoluidinen isomer sind, zeigen sich große strukturelle Unterschiede. Auf dem hier betrachteten Fragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe, der von der Wasserstoffübertragung von der Ringmethyl- auf die Methylengruppe geprägt ist, bleibt die Positionsidentität der Ringmethylgruppe bis zum vollständigen Verlust der Diethylaminoseitengruppe erhalten.

4.4.3 Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins

Die stoßaktivierten MIKE-Spektren des Diethyl-*o*-toluidins zeigen kaum Unterschiede sowohl zu den unimolekularen Spektren als auch zu den stoßaktivierten Spektren des Diethyl-*m*- und des Diethyl-*p*-toluidins.

Unter Stoßaktivierung lässt sich aus dem Molekül-Radikalkation kein Ortho-Effekt beobachten. Es tritt im MIKE-Spektrum des m/z 163-Radikalkations nur der Verlust eines Methylradikals auf (Abbildung B.26 (a)).

Der erwartete Ortho-Effekt tritt wie auch unter unimolekularen Bedingungen erst beim m/z 148-Ion des Diethyl-*o*-toluidins auf. Das MIKE-Spektrum dieses Vorläufers befindet sich in Abbildung 4.45. Neben den Verlusten von 15 Da (m/z 133) und 28 Da (m/z 120), die auch unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen aufgetreten sind, lassen sich Signale bei Massenverlusten von 1 Da (m/z 147), 16 Da (m/z 132), 30 Da (m/z 118), 43 Da (m/z 105) und 57 Da (m/z 91) beobachten. Die Verluste von 43 Da und 57 Da treten auch im MIKE-Spektrum des m/z 148-Vorläufers des Diethyl-*p*-toluidins auf und wurden dort besprochen (Kapitel 4.2.4). Da es sich bei beiden Fragmentierungen um Reaktionen handelt, die unabhängig von der Substitutionsposition der Ringmethylgruppe sind, werden sie an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Für die Verluste von einem Wasserstoffradikal (1 Da), CH_4

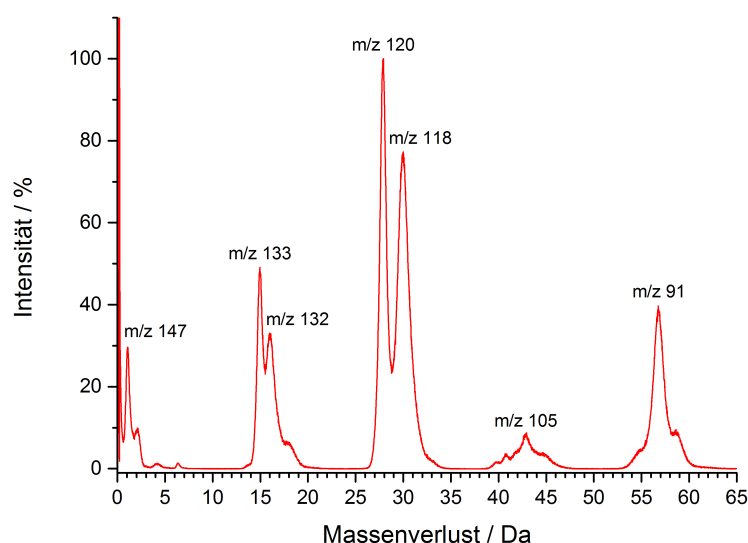


Abbildung 4.45: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins.

(16 Da) und C_2H_6 (30 Da) tritt ein starker Ortho-Effekt auf. Die Verluste eines Wasserstoffradikals und CH_4 treten nur im MIKE-Spektrum der ortho-Verbindung auf, die Intensität der C_2H_6 -Abspaltung ist im Vergleich zum Diethyl-*p*-toluidin deutlich erhöht. Dieser Effekt lässt wieder auf eine Beteiligung der Ringmethylgruppe an den Reaktionsmechanismen schließen.

Sowohl für den Methylradikalverlust als auch für die Abspaltungen von CH_4 und C_2H_6 lässt sich eine starke Abhängigkeit der Fragmentintensität vom Druck in der Stoßzelle und damit der zugeführten Menge an Stoßgas beobachten. Die Fragmentintensitäten in Abhängigkeit der Vorläuferintensität sind in Abbildung 4.46 gezeigt. Während bei steigender Stoßgasmenge und dadurch steigender Anzahl an Stößen die Intensitäten des m/z 132- und des m/z 118-Fragmente zunehmen, sinkt die Intensität des m/z 133-Fragments. Dies kann ein Hinweis auf radikalische Prozesse bei der Bildung der m/z 132- und m/z 118-Fragmente sein, bei denen der Verlust eines Methylradikals als erster Fragmentierungsschritt stattfindet und die Folgefragmentierung des m/z 133-Ions durch die zusätzlich zugeführte Energie möglich gemacht wird. Auf die Fragmentierungsmechanismen, die zur Bildung dieser Fragmente führen, wird in Kapitel 4.4.4 weiter eingegangen.

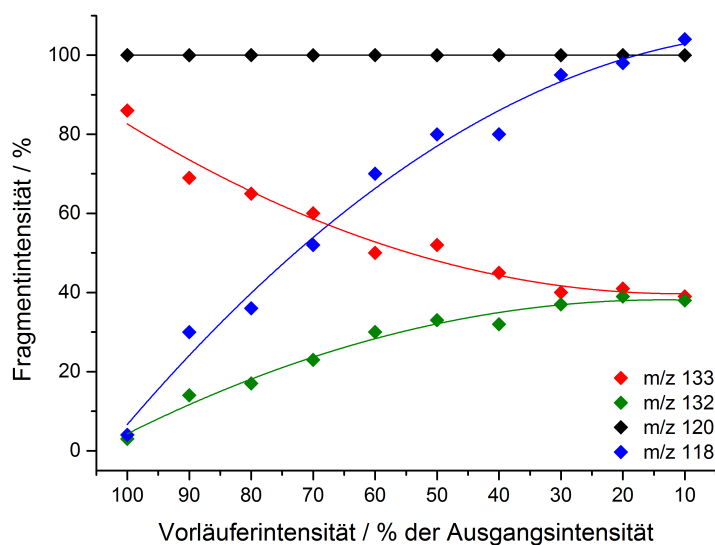


Abbildung 4.46: Intensitäten im MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins in Abhängigkeit von der Stoßgasmenge. Die Intensität des Vorläufers wurde durch Zugabe von Stoßgas auf die aufgetragene Intensität relativ zum Vorläufer ohne Stoßaktivierung reduziert.

Alle weiteren MIKE-Spektren (Abbildungen B.26 (b-e)) zeigen die gleichen Fragmente wie die Spektren der jeweiligen isomeren Diethyl-*p*-toluidinfragmente. Lediglich in den Spektren der m/z 133- und m/z 118-Ionen treten die gleichen Intensitätsunterschiede auf, die unter unimolekularen Bedingungen bereits beobachtet wurden. Es wird ein Effekt der über die unterschiedlichen Fragmentierungswege erhaltenen Fragmentstrukturen vermutet.

Für die stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins ergeben sich die gleichen Fragmentierungswege wie für das Diethyl-*p*-toluidin (Abbildung 4.28). Bei den Fragmentierungswegen des Diethyl-*o*-toluidins muss lediglich die Abspaltung von CH_4 aus dem m/z 148-Ion ergänzt werden, die in einem Schritt zum m/z 132-Fragment führt. Wie bereits unter unimolekularen Bedingungen beobachtet, treten signifikante Intensitätsunterschiede zum Diethyl-*p*-toluidin nur für den Fragmentierungsweg auf, der über die Fragmentierung des m/z 148- zum m/z 133-Ions eingeleitet wird. Aufgrund des auftretenden Ortho-Effekts findet sich auch in diesem Fall der Grund in isomeren, aber strukturell deutlich unterschiedlichen Fragmenten.

4.4.4 Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*o*-toluidins

Die stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins zeigt nur im Falle des m/z 148-Ions signifikante Unterschiede zum erwarteten Verhalten. In diesem Kapitel soll auf den CH_4 - und den C_2H_6 -Verlust eingegangen werden, die zu den m/z 132- und m/z 118-Fragmenten führen.

Die freigesetzte kinetische Energie beträgt 111 ± 10 meV für den Methylradikalverlust, 225 ± 26 meV für die CH_4 -Abspaltung und 210 ± 10 meV für den C_2H_6 -Verlust. Während der KER-Wert für den Methylradikalverlust trotz einer leichten Erhöhung durch die Stoßaktivierung auf eine geringe Rückreaktionsbarriere und damit einen einfachen Bindungsbruch hinweist, wird für die Verluste von 16 Da und 30 Da eine signifikante Erhöhung beobachtet, die für eine erhöhte Rückreaktionsbarriere durch einen sterisch anspruchsvollen Übergangszustand oder die Bildung eines stabilen Produkts sprechen. Die bestimmten Werte stehen nicht im Einklang mit der Beobachtung, dass die Intensität des m/z 133-Fragments bei steigender Stoßgasmenge sinkt, während die Intensitäten des m/z 132- und des m/z 118-Fragments zunehmen (Abbildung 4.46). Dies kann darauf hindeuten, dass die Verluste von 16 Da und 30 Da über konsekutive radikalische Reaktionen gebildet werden, deren erster Reaktionsschritt der Verlust eines Methylradikals ist. Dies würde die Signalverringerng des m/z 133-Fragments bei steigender Stoßgasmenge erklären. Es wird nicht weniger des m/z 133-Ions gebildet, sondern ein Teil des gebildeten Fragments reagiert unter Methyl- oder Wasserstoffradikalabspaltung zu den m/z 118- oder m/z 132-Fragmenten weiter. Bei konsekutiven Radikalreaktionen wird nur eine geringe kinetische Energie bei der Fragmentierung freigesetzt. Es ist möglich, dass die durch Radikalabspaltungen entstehenden schmalen Fragmentensignale von den beobachteten breiten, aus konzertierten Reaktionen hervorgehenden, Signalen überlagert sind. Somit müssen für mögliche Fragmentierungsmechanismen beide Reaktionswege betrachtet werden.

Mögliche Reaktionsmechanismen für den Verlust von 30 Da aus dem m/z 148-Vorläufer sind in Abbildung 4.47 gezeigt. Beim oberen Mechanismus handelt es sich um eine konzertierte Reaktion, bei der ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe in einem sechsgliedrigen Übergangszustand auf die CH_2 -Gruppe der *N*-Ethylkette übertragen wird. Gleichzeitig wird die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung zur Ethylkette gebrochen und Ethan abgespalten. Der radikalische Mechanismus besteht aus dem

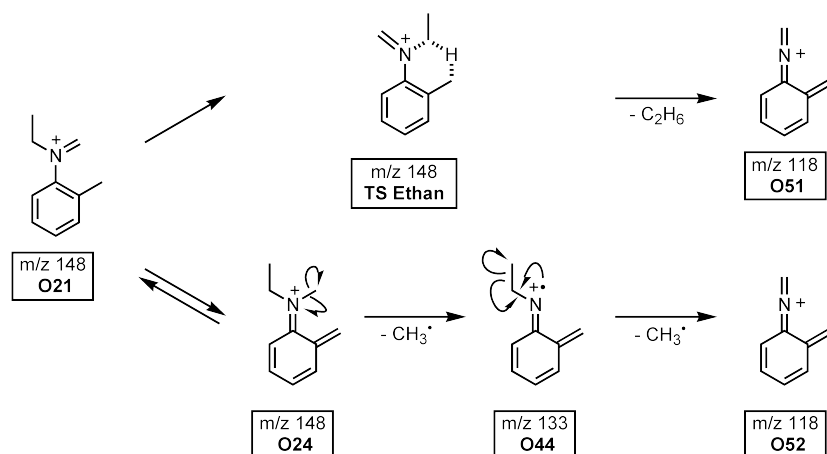


Abbildung 4.47: Mögliche Mechanismen, die zum C₂H₆-Verlust aus dem m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-toluidins führen. Oben: konzertierter Mechanismus, unten: radikalischer Mechanismus.

konsekutiven Verlust von zwei Methylradikalen (unten). Diese Fragmentierungsfolge wurde unter unimolekularen Bedingungen bereits als Einzelprozesse in den MIKE-Spektren des m/z 148- und des m/z 133-Ions beobachtet und dort besprochen (Kapitel 4.4.2). Aufgrund der durch Stoßaktivierung zugeführten Energie können diese Fragmentierungsschritte innerhalb des experimentell zugänglichen Zeitbereichs nacheinander ablaufen, sodass nur das Endprodukt der Fragmentierung als Signal im Spektrum zu beobachten ist.

Ausgehend von den Ergebnissen der unimolekularen Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins ist nicht nur der in Abbildung 4.47 gezeigte radikalische Fragmentierungsweg möglich. In Kapitel 4.4.2 konnte gezeigt werden, dass neun mögliche Mechanismen für den Methylradikalverlust aus dem m/z 148-Vorläufer und ausgehend von den dabei gebildeten m/z 133-Fragments vier Folgefragmentierungen gibt, die zur Abspaltung eines weiteren Methylradikals führen. Hier wurde nur die Darstellung des mit der größten Wahrscheinlichkeit ablaufenden Mechanismus gewählt, da die anderen Mechanismen von untergeordneter Bedeutung sind.

Ähnliches gilt auch für den Verlust von CH₄ aus dem m/z 148-Ion. In Abbildung 4.48 sind der konzertierte und der wahrscheinlichste radikalische Mechanismus gezeigt. Beim konzertierten Mechanismus wird ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe auf die endständige Methylgruppe der Ethylkette übertragen, die dann als Methanmolekül abgespalten werden kann. Dabei bildet sich ein Fragment-Ion bei dem

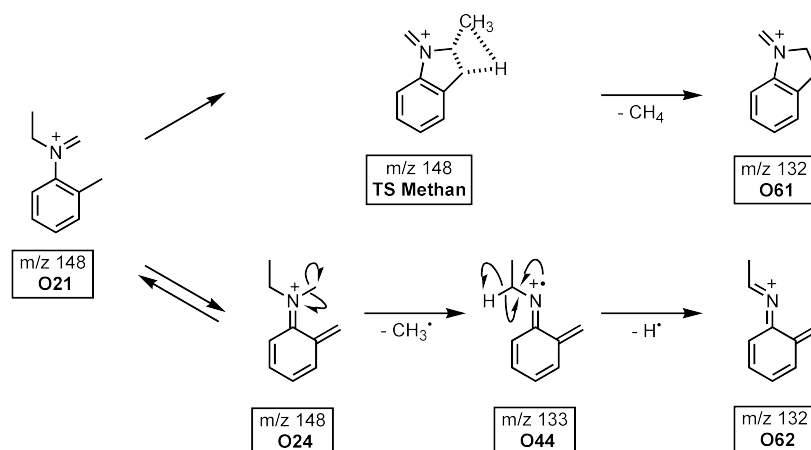


Abbildung 4.48: Mögliche Mechanismen, die zum CH_4 -Verlust aus dem m/z 148-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-toluidins führen. Oben: konzertierter Mechanismus, unten: radikalischer Mechanismus.

über das Stickstoffatom, das Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe der Ethylkette und die Ringmethylgruppe ein Fünfring am aromatischen System gebildet wird. Die Bildung dieses Fünfrings erscheint energetisch sehr anspruchsvoll, führt aber zu einem sehr stabilen Produkt. Da in den stoßaktivierten MIKE-Spektren der m/z 148-Ionen des Diethyl-*m*- und Diethyl-*p*-toluidins kein Hinweis auf einen Verlust von CH_4 gefunden werden konnte (Abbildungen 4.16 (a) und 4.32 (a)), ist ein solcher konzertierter Mechanismus deutlich wahrscheinlicher als ein radikalischer. Der radikalische Mechanismus besteht aus dem Verlust eines Methylradikals und einer darauf folgenden Wasserstoffradikalabspaltung. Diese Reaktionsfolge ist aus der Fragmentierung unter unimolekularen Bedingungen bekannt und zwei weitere Möglichkeiten für den Verlust von 16 Da über zwei radikalische Abspaltung konnten gezeigt werden (Kapitel 4.4.2). Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Reihenfolge der Radikalabspaltungen vertauscht ist, sodass im ersten Fragmentierungsschritt ein Wasserstoffradikal und im zweiten Schritt ein Methylradikal abgespalten wird. Gegen diesen Mechanismus spricht, dass die Intensität des m/z 147-Fragments, das aus einem Wasserstoffradikalverlust hervorgeht, bei steigender Stoßgasmenge ansteigt. Zusätzlich ist die Bildung eines m/z 147-Ions mit einer Struktur schwierig, aus der ein Methylradikal verloren werden kann. Somit wird im Folgenden davon ausgegangen, dass der radikalische Mechanismus in der Reihenfolge Methyl- und Wasserstoffradikalverlust stattfindet.

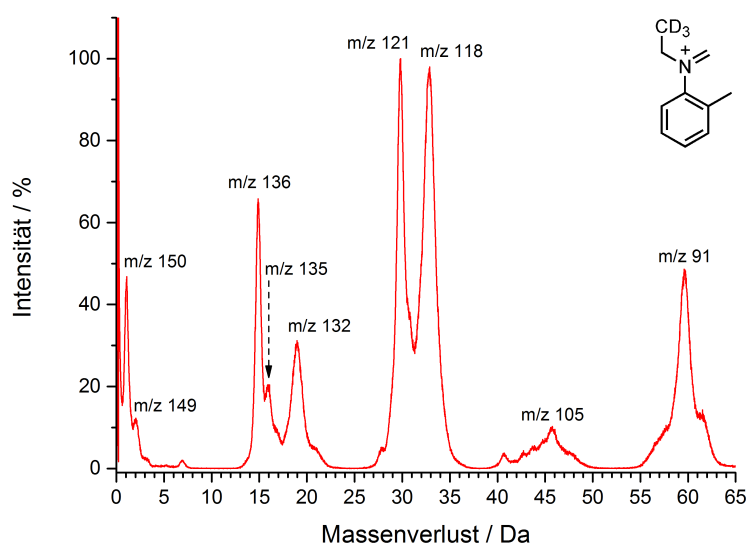


Abbildung 4.49: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 151-Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2 d_6 -*o*-toluidins.

In allen vier vorgestellten Mechanismen ist die Ringmethylgruppe an der Fragmentierung beteiligt, indem sie ein Wasserstoffatom für die Fragmentierung der Diethylaminosengruppe zur Verfügung stellt. Aufgrund der im MIKE-Spektrum beobachteten starken Intensitätserhöhung der Fragmentensignale erscheinen diese Mechanismen, die auf dem Ortho-Effekt beruhen, sehr plausibel. Weitere Erkenntnisse über die ablaufenden Mechanismen lassen sich über Isotopenmarkierungsexperimente gewinnen.

In den MIKE-Spektren der $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der teildeutierten Diethyl-*o*-toluidine (Abbildung B.27 (a-d)) finden sich breite Signale, die sich den Fragmentierungsprodukten nach den oben aufgeführten Mechanismen zuordnen lassen. Allerdings ist aufgrund des Auswaschens des Labels, das schon unter unimolekularen Bedingungen aufgetreten ist, und der Breite der Signale durch die freigesetzte kinetische Energie eine Zuordnung der Signale zu eindeutigen Prozessen schwierig. Hinzu kommt, dass es sehr schwierig ist, das Auswaschen einer Isotopenmarkierung bei Stoßaktivierung nachzuvollziehen, weil keine Aussagen darüber getroffen werden können, ob das Auswaschen vor oder nach der Stoßanregung aufgetreten ist [99].

Einzig das in Abbildung 4.49 dargestellte MIKE-Spektrum des m/z 151-Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2d₆-o-toluidins, bei dem nur die endständige Methylgruppe der Ethylkette deuteriert ist, liefert eindeutige Erkenntnisse. Genau wie unter unimolekularen Bedingungen tritt bei Stoßaktivierung kein Auswaschen der Deuteriummarkierung auf, wodurch die entstehenden Fragmente problemlos zugeordnet werden können. Es werden Fragmentensignale bei Massenverlusten von 1 Da (m/z 150), 15 Da (m/z 136), 16 Da (m/z 135), 19 Da (m/z 132), 30 Da (m/z 121) und 33 Da (m/z 118) beobachten. Die Verluste von 15 Da (Methylradikal) und 30 Da (C₂H₂D₂) wurden bereits unter unimolekularen Bedingungen beobachtet (Abbildung 4.37 (e)). Hinweise auf Verluste teildeuterierter Methylradikale konnten nicht gefunden werden. Der Verlust von 16 Da muss daher durch den Verlust von unmarkierten CH₄ entstehen. Ein unmarkierter Verlust ist nur möglich, wenn keins der Deuteriumatome der endständigen Methylgruppe an der Fragmentierung beteiligt ist. Dies ist beim konzertierten Mechanismus nicht der Fall, da dort die markierte Gruppe abgespalten wird. Für den Verlust von 16 Da kommt nur der radikalische Mechanismus in Frage. Das Kohlenstoffatom muss dabei aus der Methylengruppe stammen, da bei einem Verlust der Ringmethylgruppe als Folgefragmentierung ein Wasserstoffradikal aus der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette verloren wird, die bei der markierten Verbindung deuteriert vorliegt. Somit bleiben nur die in Kapitel 4.4.2 mit C1, C2 und C3 bezeichneten Mechanismen. Mit den hier durchgeführten Markierungsmethoden kann zwischen diesen drei Mechanismen nicht unterschieden werden, da in allen die gleichen Atome abgespalten werden und sich die Fragmentierung nur in Reihenfolge und Mechanismus der Umlagerungen unterscheidet.

Der Verlust von 19 Da im MIKE-Spektrum des m/z 151-Ions des Diethyl-2,2,2d₆-o-toluidins (Abbildung 4.49) wird durch Abspaltung von CHD₃ gebildet. Da alle drei Deuteriumatome der markierten Methylgruppe an der Fragmentierung beteiligt sind, liegt die Vermutung nahe, dass die gesamte Methylgruppe bei dieser Fragmentierung abgespalten wird. Dies kann nur über den konzertierten Mechanismus geschehen, da ein radikalischer Verlust der endständigen Methylgruppe über den in Kapitel 4.4.2 mit A bezeichneten Mechanismus zu einem Fragment führt, das sich nicht über die Abspaltung eines Wasserstoffradikals stabilisieren kann. Somit ist das Auftreten dieses Fragments ein deutlicher Hinweis auf das Ablaufen eines konzertierten Mechanismus.

Die Bildung des m/z 118-Fragments über den Verlust von 33 Da bedeutet ebenfalls den vollständigen Verlust der Deuteriummarkierung. Da die endständige Methylgrup-

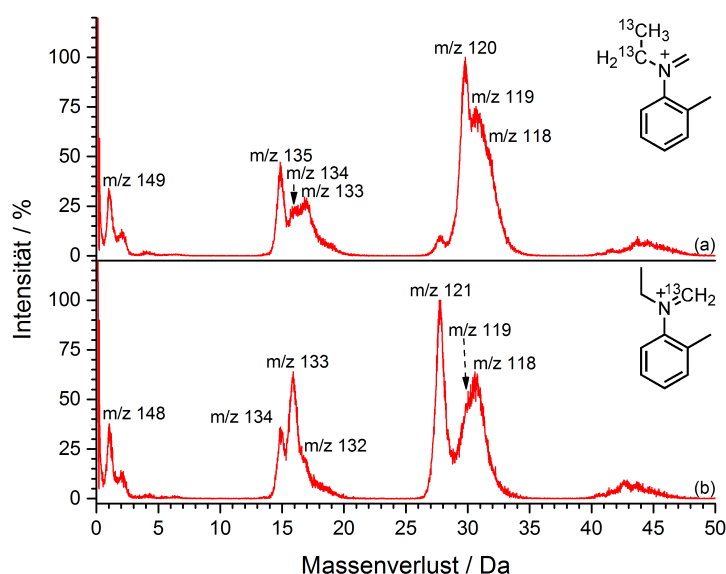


Abbildung 4.50: Stoßaktivierte MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des ^{13}C -markierten Diethyl-*o*-toluidins: (a) m/z 150, (b) m/z 149.

pe der Ethylkette sowohl beim konzertierten Mechanismus als auch bei allen radikalischen Mechanismen abgespalten wird, kann über dieses Markierungsexperiment nicht zwischen den Mechanismen unterschieden werden. Dafür ist eine Markierung der Kohlenstoffatome unerlässlich.

Die MIKE-Spektren der beiden $[\text{M-Methyl}]^+$ -Ionen des ^{13}C -markierten Diethyl-*o*-toluidin sind in Abbildung 4.50 gezeigt. Im MIKE-Spektrum des m/z 150-Vorläufers (a) tritt eine Aufspaltung und Massenverschiebung des C_2H_6 -Verlustes von 30 Da auf 31 Da (m/z 119) und 32 Da (m/z 118) auf. Da bei diesem Vorläufer die beiden Kohlenstoffatome der *N*-Ethylkette markiert sind, bedeutet der Verlust von 32 Da, dass beide markierten Kohlenstoffatome verloren werden. Der Verlust von 31 Da muss sich aus der Abspaltung eines markierten und eines unmarkierten Kohlenstoffatoms zusammensetzen. Der Verlust beider Kohlenstoffatome der *N*-Ethylkette wird demnach über den konzertierten Mechanismus stattfinden, während der Verlust eines markierten und eines unmarkierten Kohlenstoffatoms nicht über einen konzertierten Mechanismus, sondern nur über den radikalischen Mechanismus möglich ist. Dabei wird das unmarkierte Methylenkohlenstoffatom als Methylradikal und

in einer Folgereaktion die markierte endständige Methylgruppe der *N*-Ethylkette abgespalten.

Das MIKE-Spektrum des m/z 149-Vorläufers (Abbildung 4.50 (b)) unterstützt diese Ergebnisse. Hier finden sich ebenfalls zwei Signale bei Massenverlusten von 30 Da (m/z 119) und 31 Da (m/z 118). Da in diesem Fall das Methylenkohlenstoffatom markiert vorliegt, findet der Verlust von unmarkiertem Ethan (30 Da) über den konzertierten Mechanismus aus der *N*-Ethylkette statt. Der radikalische Mechanismus beinhaltet wieder die Abspaltung eines markierten und eines unmarkierten Kohlenstoffatoms. Bei diesem Vorläufer stammt das markierte Methylradikal aus der Methylengruppe, während das unmarkierte Kohlenstoffatom aus der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette stammt. Für beide Vorläufer ist die Intensität des Fragments, das über den radikalischen Mechanismus gebildet wird, intensiver als das Signal, das durch den konzertierten Prozess entsteht. Offensichtlich ist der radikalische Prozess aufgrund der geringeren sterischen Ansprüche an die jeweiligen Übergangszustände leicht bevorzugt.

Über die MIKE-Spektren der ^{13}C -markierten Verbindung lassen sich auch die bisherigen Überlegungen zur CH_4 -Abspaltung bestätigen. Im MIKE-Spektrum des m/z 150-Vorläufers mit markierten *N*-Ethylkohlenstoffen treten neben dem unter unimolekularen Bedingungen beobachteten Verlust von 15 Da (m/z 135) zwei weitere Fragmentensignale bei Massenverlusten von 16 Da (m/z 134) und 17 Da (m/z 133) auf (Abbildung 4.50 (a)). Da der Verlust der Ringmethylgruppe mit anschließendem Wasserstoffverlust aus der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette über das Deuterierungsexperiment des Diethyl-2,2,2- d_6 -*o*-toluidins ausgeschlossen werden kann, muss der Verlust des unmarkierten CH_4 über die Methylenfunktion ablaufen. Dies ist nur für den radikalischen Mechanismus möglich. Der Verlust von 17 Da bedeutet, dass ein markiertes Kohlenstoffatom abgespalten werden muss. Bei diesem Vorläufer ist ein solcher Verlust nur über den konzertierten Mechanismus mit Abspaltung der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette möglich, auf die ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe übertragen wird.

Im MIKE-Spektrum des m/z 149-Vorläufers mit markiertem Methylenkohlenstoffatom werden ebenfalls die Fragmente bei Massenverlusten von 15 Da (m/z 134), 16 Da (m/z 133) und 17 Da (m/z 132) beobachtet (Abbildung 4.50 (b)). Die Verluste von 15 Da und 16 Da treten auch unter unimolekularen Bedingungen auf (Abbildung 4.40 (b)). Allerdings ist durch die Stoßaktivierung das m/z 133-

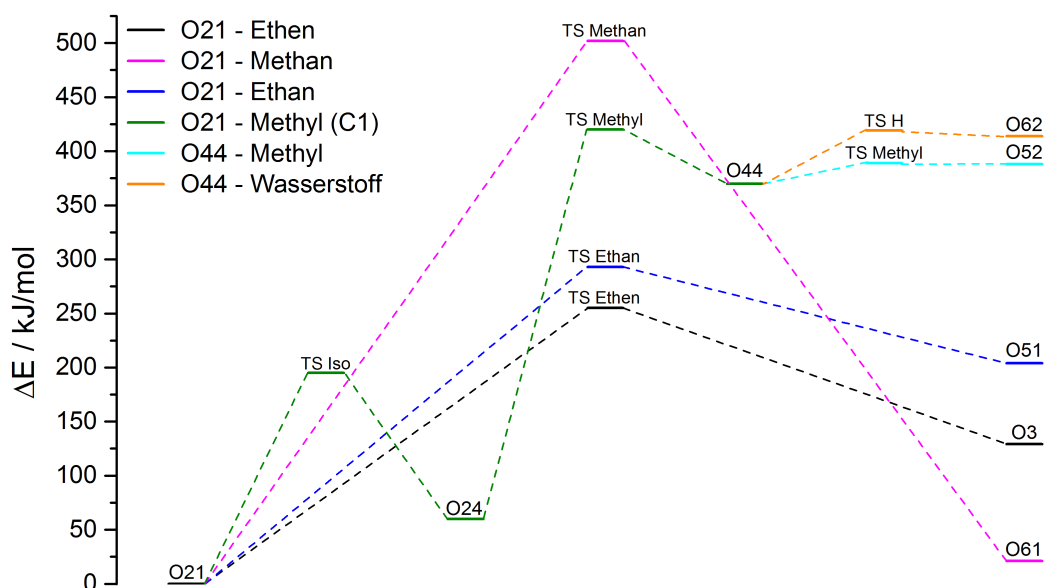


Abbildung 4.51: Berechnete Energien der möglichen Fragmentierungswege des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins, die zum CH_4 - und C_2H_6 -Verlust führen.

Fragment deutlich intensiver zu beobachten. Dies ist auf einen zweiten Prozess, der ebenfalls zu einem Fragment mit diesem m/z führt, zu erklären. Unter Annahme der beiden möglichen Mechanismen für den CH_4 -Verlust lässt sich für diesen Vorläufer der Verlust von 16 Da dem konzertierten Mechanismus zuordnen. Ein Teil der Fragmentintensität lässt sich mit dem Verlust eines markierten Methylradikals erklären. Dieser Verlust aus der Methylengruppe nach Wasserstoffverschiebung ist gleichzeitig der erste Fragmentierungsschritt des radikalischen Mechanismus, der durch eine folgende Wasserstoffradikalabspaltung zum m/z 132-Fragment führt. Aufgrund des überlagerten Signals bei einem Massenverlust von 16 Da im MIKE-Spektrum des m/z 149-Vorläufers lässt sich aus diesem Spektrum keine Aussage über den wahrscheinlicheren Prozess machen. Aus dem Spektrum des m/z 150-Vorläufers lässt sich eine leichte Bevorzugung des konzertierten Mechanismus vermuten.

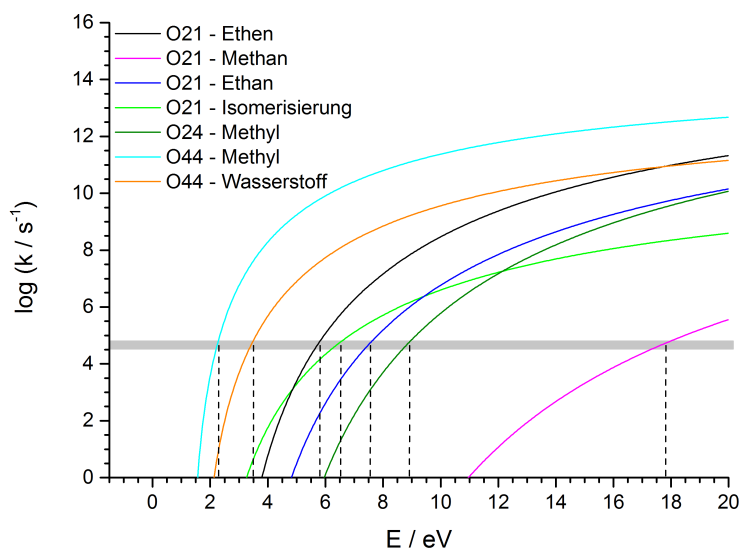


Abbildung 4.52: Berechnete Ratenkonstanten der möglichen Umlagerung- und Fragmentierungsreaktionen des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins, die zum CH_4 - und C_2H_6 -Verlust führen, mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich.

In Abbildung 4.51 sind die berechneten Energien der Grund- und Übergangszustände für den C_2H_6 - und den CH_4 -Verlust vergleichend mit den Energien des Ethenverlustes dargestellt. Wie bereits unter unimolekularen Bedingungen beobachtet, besitzt die Isomerisierungsreaktion des m/z 148-Ions (O21-O24) die geringste Aktivierungsenergie. Die darauffolgende Methylabspaltung ist energetisch deutlich anspruchsvoller (grün). Die aus dem m/z 133-Fragment (O44) stattfindenden Methyl- (hellblau) und Wasserstoffradikalverluste (orange) besitzen eine sehr geringe Aktivierungsenergie. Dieses Verhalten findet sich in den berechneten Ratenkonstanten für diese Reaktionen wieder (Abbildung 4.52). Die größte kinetische Hemmung der einzelnen Prozesse der radikalischen Mechanismen besitzt die Abspaltung des Methylradikals aus dem umgelagerten m/z 148-Ion (O24). Sowohl die Umlagerung als auch die Folgefragmentierungen sind kinetisch deutlich bevorzugt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der radikalischen Mechanismen ist somit für den C_2H_6 - und den CH_4 -Verlust identisch. Der Verlust eines weiteren Methylradikals aus dem m/z 133-Ion (O44) ist gegenüber dem Wasserstoffverlust bevorzugt.

Die Aktivierungsenergie für den Ethanverlust über den konzertierten Mechanismus (blau) ist im Vergleich zur Aktivierungsenergie des Ethenverlustes (schwarz) nur leicht erhöht. Kinetisch zeigt sich eine eindeutige Bevorzugung des Ethenverlustes, was die höhere Intensität dieses Fragments erklärt. Der Ethanverlust über einen konzertierten Mechanismus ist bevorzugt gegenüber dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des radikalischen Mechanismus. Eigentlich sollte daher der Ethanverlust eher auftreten als ein Methylradikalverlust. Da dieser bereits unter unimolekularen Bedingungen zu beobachten ist, der Ethanverlust aber erst unter Stoßbedingungen auftritt, kann an der kinetischen Bevorzugung der dem Methylradikalverlust vorgelagerten Isomerisierungsreaktion liegen. Durch die Wasserstoffverschiebung von der Ringmethyl- auf die Methylengruppe steht dieses Wasserstoffatom der *N*-Ethylkette nicht mehr zur Fragmentierung zur Verfügung, wodurch ein Ethanverlust nicht möglich ist. Durch Stoßanregung kann die Gesamtenergie im System so erhöht werden, dass die konzertierte Reaktion schnell genug ablaufen kann, sodass das m/z 118-Fragment im Spektrum beobachtet wird.

Der Verlust eines Methanmoleküls über den konzertierten Mechanismus (pink) ist energetisch sehr anspruchsvoll. Auch kinetisch zeigt sich eine deutliche Hemmung dieser Reaktion. Für den Methanverlust über einen konzertierten Mechanismus wird doppelt so viel Energie benötigt wie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des radikalischen Mechanismus. Trotzdem liefern die Ergebnisse der Isotopenmarkierungsexperimente in Kombination mit den bestimmten KER-Werten eindeutige Hinweise auf den konzertierten Mechanismus, sodass die zugeführte Energiemenge für diese Reaktion ausreichend sein muss. Trotz allem wird der CH_4 -Verlust zum großen Teil über einen radikalischen Mechanismus ablaufen. Der dafür notwendige Methylradikalverlust kann dabei nur über den Verlust der Methylengruppe nach Wasserstoffverschiebung ablaufen. Dadurch ist dieser Mechanismus nur für ortho-substituierte Verbindungen möglich.

4.4.5 Zusammenfassung Diethyl-*o*-toluidin

Die Methylgruppe in ortho-Position zur Diethylaminoseitengruppe beeinflusst das Fragmentierungsverhalten des Diethyl-*o*-toluidins stark. In den MIKE-Spektren des m/z 148-Fragment-Ions lässt sich ein deutlicher Ortho-Effekt beobachten. Für das Auftreten eines Ortho-Effekts finden sich kaum Hinweise im Massenspektrum der Ver-

bindung. Offensichtlich kann ein Ortho-Effekt, der nicht das Molekül-Radikalkation, sondern nur ein daraus entstehendes Fragment, betrifft, dort nicht erkannt werden.

Unter unimolekularen Bedingungen führt der Ortho-Effekt nur zu einer deutlichen Intensitätssteigerung des m/z 133-Fragments, bei Stoßaktivierung tritt neben einer Intensitätssteigerung des m/z 118-Fragments das zusätzliche m/z 132-Fragment auf. In allen drei Fällen muss dabei ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe für die Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe zur Verfügung gestellt werden. Dabei ist für den CH_4 - und den C_2H_6 -Verlust sowohl ein konzertierter als auch ein radikalischer Mechanismus möglich. Bei den konzertierten Mechanismen wird das Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe direkt auf die Ethylkette übertragen und Methan oder Ethan abgespalten. Kernstück der radikalischen Mechanismen ist die vorgelagerte reversible Wasserstoffverschiebung von der Ringmethyl- auf die *N*-Methylengruppe. Diese Umlagerung führt nicht nur zur Intensitätssteigerung des m/z 133-Fragmentsignals, sie verursacht auch ein Auswaschen der Deuteriummarkierung an den Ethylketten der Diethylaminoseitengruppe. Durch Betrachtung vier unterschiedlich markierter Vorläufer konnte eine Abschätzung der Anteile der möglichen Mechanismen am Methylradikalverlust durchgeführt werden. Dabei konnte über 95 % der Intensität Prozessen zugeordnet werden, die auf der Verschiebung eines Wasserstoffatoms auf die Methylengruppe beruhen. Der Anteil der direkten Verschiebung von der Ringmethylgruppe auf die Methylengruppe beträgt dabei fast 60 %.

4.5 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-2,6-dimethylanilin

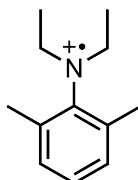


Abbildung 4.53: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-2,6-dimethylanilins (m/z 177).

Das *N,N*-Diethyl-2,6-dimethylanilin⁶ ist ein Derivat des Diethyl-*o*-toluidins und besitzt an beiden ortho-Positionen am aromatischen Ring eine Methylgruppe. Die Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 4.53 gezeigt. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit zum Diethyl-*o*-toluidin wird auch hier das Auftreten eines Ortho-Effekts erwartet.

4.5.1 Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-2,6-dimethylanilins

Ebenso wie bei allen bisher betrachteten Verbindungen tritt auch beim Diethyl-2,6-dimethylanilin lediglich der Verlust eines Methylradikals aus dem Molekül-Radikalkation auf (Abbildung B.28 (a)). Ein Ortho-Effekt kann nicht beobachtet werden. Dieser wird erst im MIKE-Spektrum des $[M-\text{Methyl}]^+$ -Ions, dem m/z 162, sichtbar (Abbildung 4.54 (a)). Es tritt durch die Methylsubstitution beider ortho-Positionen eine deutliche Intensitätssteigerung des Signals bei einem Massenverlust von 15 Da (m/z 147) relativ zum Ethenverlust (m/z 134) auf. Durch die zwei ortho-ständigen Methylgruppen ist die Wahrscheinlichkeit der Übertragung eines Wasserstoffatoms einer der Ringmethylgruppen auf die *N*-Methylengruppe signifikant erhöht, sodass der Verlust eines Methylradikals bevorzugt gegenüber dem beim Diethyl-*o*-toluidin noch leicht bevorzugten Ethenverlust auftritt. Dies bestätigt sich bei Betrachtung des MIKE-Spektrums des m/z 147-Fragment-Ions (Abbildung 4.54 (b)). In diesem Spektrum ist die Intensität des m/z 132-Signals, das aus dem Verlust

⁶Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-2,6-dimethylanilin bezeichnet.

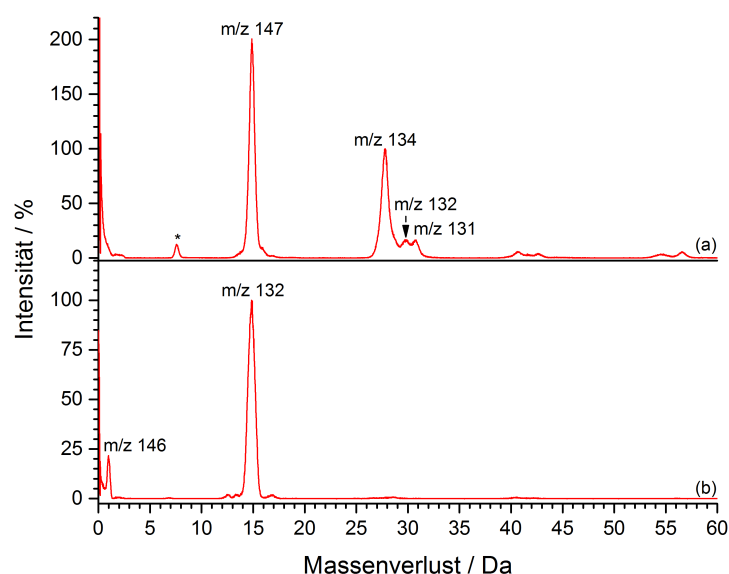


Abbildung 4.54: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-2,6-dimethylanilins: (a) m/z 162, (b) m/z 147. *: Artefaktsignal.

eines weiteren Methylradikals hervorgeht, deutlich gegenüber dem Verlust eines Wasserstoffradikals (m/z 146) erhöht. Im Vergleich zu den MIKE-Spektren der m/z 133-Ionen der drei Diethyltoluidine spricht dieses Verhalten dafür, dass noch mehr [M-Methyl-Methyl]⁺-Ionen über Mechanismus C1 aus dem [M-Methyl]⁺-Ionen gebildet werden, die dann im konsekutiven Fragmentierungsschritt ein weiteres Methylradikal und kein Wasserstoffradikal verlieren (Kapitel 4.4.2). Dieses Ergebnis aus den Spektren des Diethyl-2,6-dimethylanilins bestätigt die Überlegungen und entwickelten Mechanismen für die Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins im Vergleich zu den beiden anderen Diethyltoluidinisomeren.

Zusätzlich zum Methylradikalverlust treten im MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions (Abbildung 4.54 (a)) Signale bei Massenverlusten von 30 Da (m/z 132) und 31 Da (m/z 131) mit annähernd gleicher Intensität auf. Der Verlust von C₂H₆ (30 Da) konnte beim Diethyl-*o*-toluidin nur nach Stoßaktivierung beobachtet werden. Die Methylsubstitution beider ortho-Positionen scheint die Aktivierungsenergie dieser Fragmentierungsreaktion energetisch soweit abzusenken, dass sie bereits unter unimolekularen Bedingungen zugänglich ist. Auch nach der Umlagerungsreaktion, bei

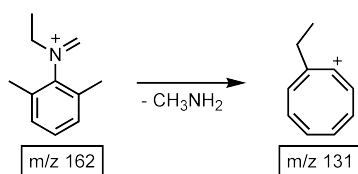


Abbildung 4.55: Mögliche Fragmentierungsreaktion zum Verlust von 31 Da aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-2,6-dimethylanilins.

der ein Wasserstoffatom von der einen Ringmethylgruppe auf die Methylenfunktion verschoben wird, besitzt das System eine weitere Ringmethylgruppe, die ein Wasserstoffatom für einen konzertiert ablaufenden Ethanverlust zur Verfügung stellen kann.

Der Verlust von 31 Da kann der Abspaltung von neutralem CH_3NH_2 zugeordnet werden. Im MIKE-Spektrum des m/z 148-Ions des Diethyl-*o*-toluidins ist ebenfalls ein Signal bei einem Massenverlust von 31 Da zu finden, das allerdings eine deutlich geringerer Intensität aufweist (Abbildung 4.34). Für das Diethyl-2,6-dimethylanilin scheint die Fragmentierungsreaktion durch die zweite ortho-ständige Methylgruppe bevorzugt zu sein. Ähnlich wie beim Verlust von Ammoniak aus dem m/z 120-Fragment-Ion der Diethyltoluidine muss das System stark umgelagert werden, um Methylamin abzuspalten. Eine Möglichkeit besteht in einer Erweiterung des Rings durch Einschieben beider Methylgruppen zu einem Achtring und Übertragung der *N*-Ethylkette auf den Ring und drei Wasserstoffatomen auf die Aminfunktion. Durch Abspaltung von Methylamin würde dann ein Ethylcyclooctatetraen-Ion entstehen (Abbildung 4.55). Eine vergleichbare Struktur kann aus dem m/z 148-Vorläufer des Diethyl-*o*-toluidins nicht erhalten werden. Für ein stabiles Fragment mit einem Siebenring müssten dort zwei Wasserstoffatome der *N*-Ethylkette verschoben werden, was deutlich unwahrscheinlicher ist.

4.5.2 Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-2,6-dimethylanilins

Genau wie bei den Diethyltoluidinisomeren kommt es bei der stoßaktivierten Fragmentierung des Molekül-Radikalkations des Diethyl-2,6-dimethylanilins zu keiner zusätzlichen Fragmentierung. Es ist nur der Verlust eines Methylradikals zu beobachten (Abbildung B.28 (b)).

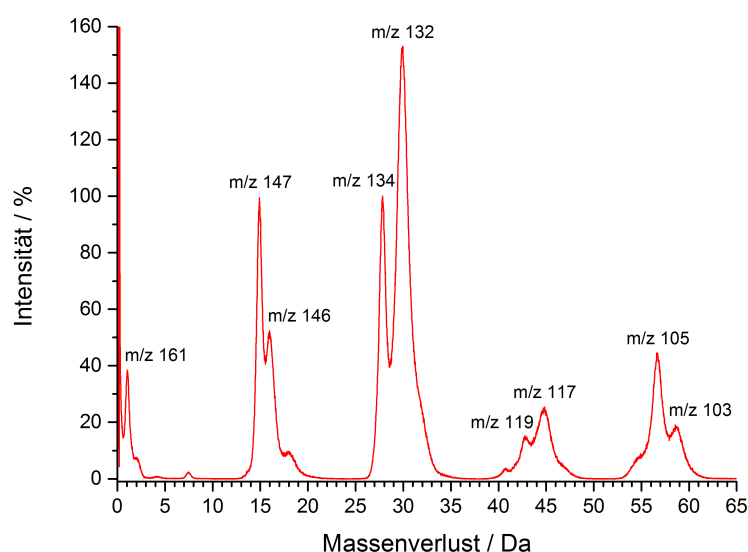


Abbildung 4.56: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-2,6-dimethylanilins.

Das MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions nach Stoßaktivierung ist in Abbildung 4.56 gezeigt. In diesem Spektrum tritt eine Vielzahl an Signalen auf, von denen drei unter unimolekularen Bedingungen bereits beobachtet wurden (Abbildung 4.54). Dabei handelt es sich um die Verluste eines Methylradikals (m/z 147), Ethen (m/z 134) und C_2H_6 (m/z 132). Durch Stoßaktivierung ist die Intensität des m/z 147-Fragments deutlich verringert, während die Intensität des m/z 132-Fragments deutlich erhöht ist. Zusätzlich treten Signale bei Massenverlusten von 1 Da (m/z 161), 16 Da (m/z 146), 43 Da (m/z 119), 45 Da (m/z 117), 57 Da (m/z 105) und 59 Da (m/z 103) auf. Die Verluste von einem Wasserstoffradikal (1 Da), CH_4 (16 Da), Ethylmethylenimin (57 Da) sowie der Kombinationsverlust von Ethen und einem Methylradikal (43 Da) sind bereits aus der Fragmentierung des $[M-Methyl]^+$ -Ions des Diethyl-*o*-toluidins bekannt und laufen über die dort besprochenen Mechanismen ab (Kapitel 4.4.4). Der verstärkte Ortho-Effekt durch die zweite ortho-ständige Ringmethylgruppe führt zu deutlichen Intensitätsanstiegen und wird durch eine verstärkte Wasserstoffmobilität hervorgerufen. Dadurch, dass beide Ringmethylgruppen ein Wasserstoffatom für die Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe zur Verfügung stellen können, ist die Wahrscheinlichkeit für alle Fragmentierungsreaktionen deutlich

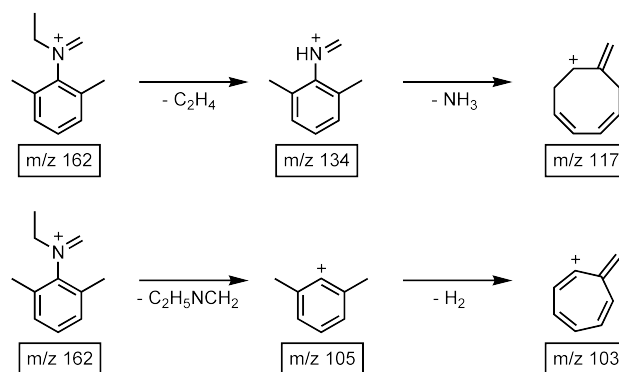


Abbildung 4.57: Mögliche Fragmentierungsreaktionen zum Verlust von 45 Da (oben) und 59 Da (unten) aus dem *m/z* 162-Fragment-Ion des Diethyl-2,6-dimethylanilins.

erhöht, die auf ein zusätzliches Wasserstoffatom angewiesen sind. Die Verluste von 45 Da und 59 Da treten beim Diethyl-*o*-toluidin nur in vernachlässigbar geringer Intensität auf. Sie werden durch die zweite Ringmethylgruppe deutlich bevorzugt.

Für einen Verlust von 45 Da ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zum einen kann dieser Verlust formell C_3H_9 zugeordnet werden, zum anderen ist die Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ möglich. Bei Betrachtung der Struktur des *m/z* 162-Vorläufers wären beide Möglichkeiten nur über Kombinationsverluste sinnvoll. Ein Verlust von C_3H_9 kann als Ethan und Methylradikal oder als konsekutive Abspaltung von drei Methylradikalen stattfinden, während für den Verlust von $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ der sequentielle Verlust von Ethen und Ammoniak möglich wäre. Weder der Verlust von drei Methylradikalen noch der von Ethan und einem Methylradikal führen zu einem stabilen Fragment, bei dem das entstehende Radikal über das aromatische System delokalisiert werden kann. Demnach erscheint der konsekutive Verlust von Ethen und Ammoniak als wahrscheinlicher. Solch eine Reaktionsfolge wird bei den Diethyltoluidinen unter unimolekularen Bedingungen ebenfalls beobachtet (Kapitel 4.2.2). Aufgrund der Dimethylsubstitution am aromatischen System kann das System zu einem Achtring erweitert werden und die *N*-Methylenfunktion auf den Ring übertragen werden (Abbildung 4.57, oben).

Der Verlust von 59 Da geht als Konsekutivverlust aus dem Verlust von 57 Da hervor (Abbildung 4.57, unten). Das durch den Verlust von Ethylmethylenimin (57 Da) entstehende *m/z* 105-Fragment spaltet ein H_2 -Molekül unter Einschieben einer Ringmethylgruppe ab. Mit deutlich geringerer Intensität ist diese Fragmentie-

rungsreaktion auch für das Diethyl-*o*-toluidin zu beobachten (Abbildung 4.45). Beim Diethyl-*o*-toluidin ist das Fragment, das durch den Ethylmethyleniminverlust entsteht allerdings deutlich stabiler, sodass der Verlust von 59 Da eine eher untergeordnete Rolle spielt.

4.5.3 Zusammenfassung Diethyl-2,6-dimethylanilin

In den MIKE-Spektren des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-2,6-dimethylanilins lässt sich sowohl unter unimolekularen als auch unter stoßaktivierten Bedingungen ein deutlich stärkerer Ortho-Effekt als beim Diethyl-*o*-toluidin beobachten. Die zweite Methylgruppe scheint sowohl die reversible Wasserstoffverschiebung von einer Ringmethyl- auf die Methylengruppe als auch die konzertierten Fragmentierungen, die zum Verlust von Ethan und Methan führen, zu verstärken. Das führt dazu, dass der Verlust von Ethen nicht mehr der vorherrschende Prozess im Spektrum ist, sondern schon unter unimolekularen Bedingungen der Methylradikalverlust deutlich bevorzugt auftritt.

Über Einschieben einer oder beider Ringmethylgruppen bei Fragmentierungsreaktionen kann sich das Diethyl-2,6-dimethylanilin so stabilisieren, dass zusätzliche Fragmente aus dem $[M-\text{Methyl}]^+$ -Ion beobachtet werden können, die für das Diethyl-*o*-toluidin nicht möglich sind. Die vorherrschenden Prozesse entstehen auch bei dieser Verbindung daraus, dass ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe zur Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe zur Verfügung gestellt wird.

4.6 Zusammenfassung der Fragmentierung der Diethyltoluidine

Die untersuchten Diethyltoluidinverbindungen zeigen unter den verwendeten Experimentparametern das grundsätzlich gleiche Fragmentierungsverhalten. Lediglich in der Intensität der beobachteten Fragmente kommt es zum Teil zu signifikanten Unterschieden. Allgemein lässt sich für die untersuchten Verbindungen feststellen, dass die Fragmentierung des Molekül-Radikalkations für diethylsubstituierte Anilinderivate unabhängig von einer Methylsubstitution am aromatischen System ist. In allen Fällen findet nur der Verlust eines Methylradikals aus einer der *N*-Ethylketten statt. Dadurch verliert das Molekül-Radikalkation ein Radikal und bildet ein stabiles geradzahliges Elektronensystem. Der Einfluss der ringständigen Methylgruppe tritt erst bei der Fragmentierung des m/z 148-Ions, also des $[M\text{-Methyl}]^+$, zutage. Dort zeigt sich ein deutlicher Ortho-Effekt, der sich auf eine Wasserstoffübertragung zwischen der ringständigen Methylgruppe und der *N*-Methylengruppe zurückführen lässt. Durch die Reversibilität dieser Isomerisierungsreaktion kommt es zu einem Auswaschen von Deuteriummarkierungen. Darüber lässt sich zwischen gerichtet ablaufenden Wasserstoffübertragungen und statistischem Austausch der Wasserstoffatome im Vorläufer unterscheiden. Im Falle der meta- und para-substituierten Verbindung tritt ein solches Verhalten nicht auf. Hier finden sich nur gerichtete Prozesse, da die Isomerisierung zwischen der Ringmethyl- und der Methylengruppe für diese Verbindungen nicht möglich ist. Dadurch ist auch die Intensität des m/z 133-Signals, das aus einem Methylradikalverlust entsteht, deutlich verringert.

In den konsekutiven Fragmentierungsreaktionen der m/z 133- und m/z 118-Fragmente ist ein deutlicher Effekt der Substitutionsposition der ringständigen Methylgruppe zu erkennen. Ein solcher Effekt ist auf dem Hauptfragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe bereits nach dem Ethenverlust aus dem m/z 148-Ions nicht mehr zu erkennen. Die Fragmentierungsprozesse, die zum Abbau der Diethylaminoseitengruppe über das m/z 120- und das m/z 93-Fragment führen, sind vollkommen unbeeinflusst von der Position der ringständigen Methylgruppe.

Unter Stoßaktivierung treten aus den $[M\text{-Methyl}]^+$ -Vorläufer der Verlust von 16 Da und 30 Da bei Methylsubstitution in ortho-Position auf. Es zeigt sich ein deutlicher Ortho-Effekt. Aufgrund der ortho-Ständigkeit der Ethylmethyleniminiumgruppe und

der Ringmethylgruppe kann hier ebenfalls ein Wasserstoffatom der Ringmethylgruppe für die Fragmentierung der Aminofunktion zur Verfügung gestellt werden. Dadurch kann jeweils in einer konzertierten Reaktion oder über zwei konsekutive Radikalverluste CH_4 und C_2H_6 abgespalten werden. Im Falle des meta- und para-Isomers kann der C_2H_6 -Verlust eher den konsekutiven Abspaltungen von Ethen und H_2 zugeordnet werden. Ein CH_4 -Verlust kann bei beiden Verbindungen nicht beobachtet werden.

5 Fragmentierungsreaktionen von *N,N*-Diethylethylanilinen

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Methylsubstitution am aromatischen System das Fragmentierungsverhalten der Diethylaminoseitengruppe beeinflusst. Dabei treten die durch die substituierte Gruppe hervorgerufenen Fragmente alle in den Fragmentspektren des $[M-\text{Methyl}]^+$ -Fragments auf. Alle weiteren zusätzlich auftretenden Fragmente sind lediglich Folgeprodukte des sich neu eröffnenden Fragmentierungswegs.

Auch die Verbindungsklasse der *N,N*-Diethylethylaniline, die sich von den *N,N*-Diethyltoluidinen durch Substitution einer Ethyl- anstelle einer Methylgruppe am aromatischen System unterscheidet, zeigt ein solches Verhalten. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der para- und der ortho-substituierten Verbindung diskutiert werden.

5.1 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-p-ethylanilin

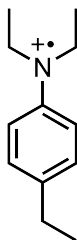


Abbildung 5.1: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-p-ethylanilin (m/z 177).

In Abbildung 5.1 ist die Strukturformel des *N,N*-Diethyl-4-ethylanilins gezeigt. Aufgrund der Substitutionsposition kann diese Verbindung als *N,N*-Diethyl-*p*-ethylanilin¹ bezeichnet werden. Ebenso wie bei den Diethyltoluidinen kann über die *para*-substituierte Verbindung der Einfluss der Ethylsubstitution am aromatischen System untersucht werden, ohne dass direkte Einflüsse durch beispielsweise einen *Ortho*-Effekt auftreten.

5.1.1 Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-*p*-ethylanilins

Das MIKE-Spektrum des Molekül-Radikalkations des Diethyl-*p*-ethylanilins ist in Abbildung B.29 (a) gezeigt. Der Verlust eines Methylradikals tritt bei einem Massenverlust von 15 Da auf. Weitere Fragmentensignale können nicht beobachtet werden. Die Deuterierung aller Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe zeigt eindeutig, dass es sich beim Methylverlust um den für Aminverbindungen typischen α -Bindungsbruch handelt (Abbildung B.30 (a)). Somit ist der erste Fragmentierungsschritt der Diethylethylaniline identisch zu dem der Diethyltoluidine und dem Diethylanilin.

Das m/z 162-Fragment entsteht durch den Methylradikalverlust aus dem Molekül-Radikalkation. Das MIKE-Spektrum dieses Vorläufers ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Der vorherrschende Prozess im Spektrum ist der Verlust von Ethen (m/z 134). War dieses Fragment bei den bisher untersuchten Verbindungen immer ein reines Fragment der Diethylaminoseitengruppe, ist bei den ethylsubstituierten Verbindungen ein Ethenverlust aus der Ringethylgruppe möglich.

Zusätzlich zum Ethenverlust treten noch drei weitere Signale bei Massenverlusten von 15 Da (m/z 147), in der Flanke des m/z 134-Signals bei 29 Da (m/z 133) und mit sehr geringer Intensität bei 56 Da (m/z 106) auf. Der Verlust von 15 Da lässt sich eindeutig dem Verlust eines Methylradikals zuordnen. Diese Abspaltung wurde beim methylsubstituierten Diethyl-*p*-toluidin in einer ähnlichen Intensität beobachtet (Abbildung 4.16 (a)). Ein Verlust von 29 Da trat dort allerdings nicht auf. Dieser Verlust kann zum einen der Abspaltung eines Ethylradikals, zum anderen dem Verlust von neutralem $\text{HN}=\text{CH}_2$ zugeordnet werden. Der Verlust eines Ethylradikals kann dabei sowohl an der Diethylaminofunktion als auch an der Ringethylgruppe stattfinden, während die Abspaltung von $\text{HN}=\text{CH}_2$ auf die Diethylaminoseitengruppe

¹Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-*p*-ethylanilin bezeichnet.

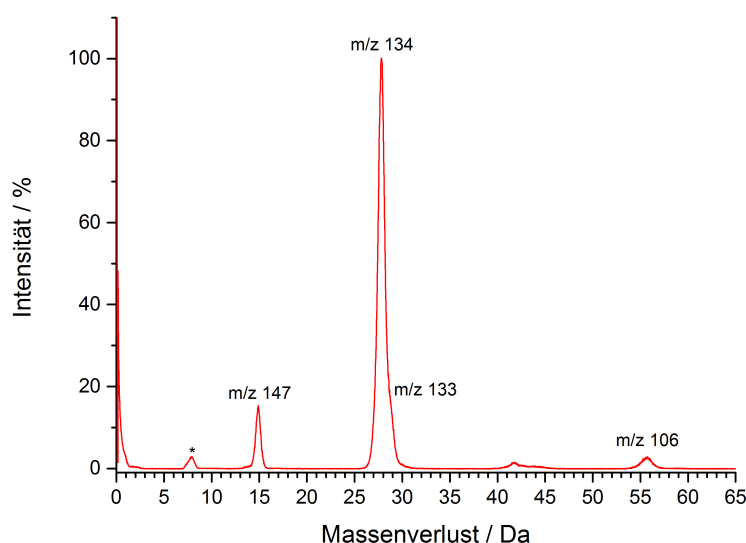


Abbildung 5.2: MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-*p*-ethylanilins. *: Artefaktsignal.

beschränkt ist. Der Verlust von 56 Da entsteht formell durch die Abspaltung von C_4H_8 . Dabei ist ein konsekutiver Verlust von zwei Ethenmolekülen sehr wahrscheinlich.

Die Mechanismen der Fragmentierungsreaktionen, die ausgehend vom m/z 162-Fragment-Ion stattfinden, sollen im nächsten Abschnitt besprochen werden.

5.1.2 Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*p*-ethylanilins

Durch die Ethylgruppe am aromatischen System ergeben sich für alle drei beobachteten Verluste im MIKE-Spektrum des m/z 162-Ions mehr als nur ein Fragmentierungsort. Selbst für den Verlust von Ethen, der bei allen bisher betrachteten Verbindungen eindeutig der Diethylaminoseitengruppe zugeordnet werden konnte, entsteht dadurch ein weiterer Fragmentierungsweg.

Die Mechanismen, die zum Verlust eines Ethenmoleküls aus dem m/z 162-Ions führen, sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Zum einen findet der Ethenverlust aus der noch nicht fragmentierten Ethylkette der Diethylaminoseitengruppe statt (oben). Dabei wird ein Wasserstoffatom der endständigen Methylgruppe auf das Stickstoffatom

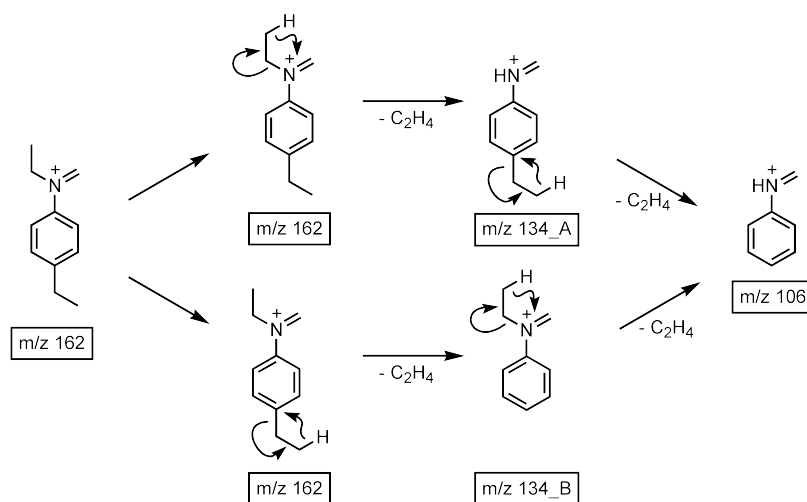


Abbildung 5.3: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für die Verluste von Ethen aus dem m/z 162- und dem m/z 134-Fragment-Ion des Diethyl-p-ethylanilins.

übertragen. Dieser Mechanismus ist der bevorzugte Prozess aller Ethyliminium-Ionen mit geradzahligem Elektronensystem. Zusätzlich dazu ist der Verlust von Ethen aus der Ringethylgruppe möglich (unten). Dabei wird ein Wasserstoffatom der endständigen Methylgruppe auf die ipso-Position des aromatischen Systems übertragen. Strukturell entsteht dabei das $[\text{M-Methyl}]^+$ -Ion des Diethylanilins. Die Betrachtung beider Fragmentierungsprodukte legt nahe, dass die Folgefragmentierungen Verluste von Ethen aus der jeweils noch nicht fragmentierten Ethylkette sein werden, sodass die beiden Fragmentierungswege vertauschbar sind und in beiden Fällen das gleiche Endprodukt (m/z 106) entsteht, das sogar unter unimolekularen Bedingungen im MIKE-Spektrum beobachten wird.

Um zu bestätigen, dass tatsächlich beide Mechanismen ablaufen können, wurde eine Isotopenmarkierung der Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe mit Deuterium durchgeführt. Ein Ethenverlust aus der *N*-Ethylkette der Diethylaminoseitengruppe sollte dabei perdeuteriert vorliegen, während ein Verlust aus der Ringethylgruppe keine markierten Wasserstoffatome enthält. Das MIKE-Spektrum des m/z 169-Fragment-Ions ($[\text{M}-18]^+$) des Diethyl- d_{10} -p-ethylanilins ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Es finden sich in diesem Spektrum zwei Signale, die sich einem Ethenverlust zuordnen lassen. Zum einen tritt als vorherrschender Prozess der Verlust von 32 Da (m/z 137) auf, was der Abspaltung eines perdeuterierten Ethenmoleküls

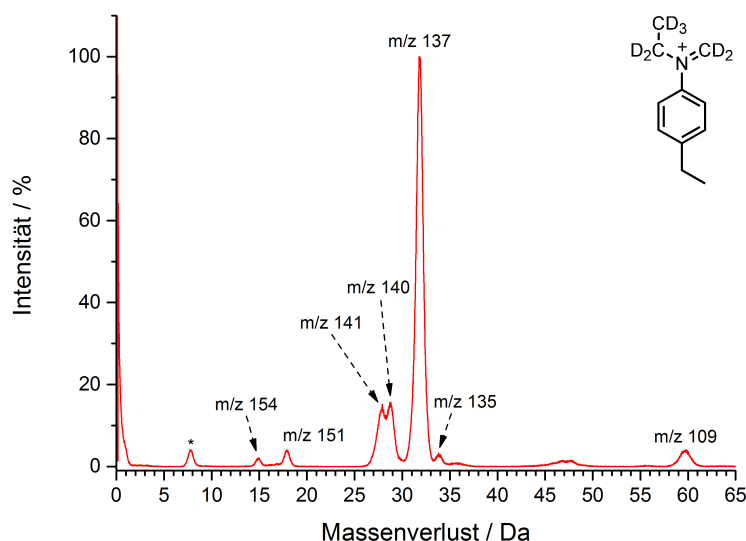


Abbildung 5.4: MIKE-Spektrum des m/z 169-Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*p*-ethylanilin. *: Artefaktsignal.

entspricht. Ein weiteres Fragmentensignal wird bei einem Massenverlust von 28 Da (m/z 141) beobachtet, das durch den Ethenverlust aus der Ringethylgruppe entsteht. Dabei ist die Intensität für den Ethenverlust aus der Ringethylgruppe deutlich geringer als für die Abspaltung aus der *N*-Ethylkette, sodass der Hauptfragmentierungsweg der Diethylaminoseitengruppe auch bei Ethylsubstitution am aromatischen System bestehen bleibt. Zusätzlich lässt sich bei einem Massenverlust von 60 Da das m/z 109-Fragmentensignal beobachten, das durch den Verlust eines perdeuterierten und eines unmarkierten Ethenmoleküls entsteht. Dabei handelt es sich um eine weitere experimentelle Bestätigung der in Abbildung 5.3 vorgeschlagenen Fragmentierungswege zur Bildung des m/z 106-Fragments.

Bei den beiden weiteren im MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions beobachteten Fragmenten handelt es sich um Radikalkationen. Sowohl der Verlust eines Methyl- als auch eines Ethylradikals aus dem m/z 162-Ion ist eine Verletzung der *Even-Electron*-Regel [29]. Der Methylradikalverlust wurde bereits bei der Fragmentierung der Diethyltoluidine beobachtet. Die Ethylsubstitution am aromatischen System führt nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Intensität dieses Fragments im Vergleich zum Diethyl-*p*-toluidin (Abbildung 4.16 (a)). In Abbildung 5.5 sind

die möglichen Fragmentierungsmechanismen für den Verlust eines Methylradikals geordnet nach dem Fragmentierungsort im m/z 162-Vorläufer-Ion gezeigt. Es ergeben sich grundsätzlich ähnliche Mechanismen wie beim Diethyl-*p*-toluidin. Der Verlust eines Methylradikals aus der *N*-Ethylkette über einen einfachen homolytischen Bindungsbruch (Mechanismus A) ist auch bei dieser Verbindung unabhängig von der Ringsubstitution. Der Verlust aus der Ringethylgruppe kann ebenfalls über einen homolytischen Bindungsbruch ablaufen (Mechanismus B1). Eine Verdrängungsreaktion wie sie bei den Diethyltoluidinen aufgetreten ist, ist beim Diethyl-*p*-ethylanilin nicht möglich. Neben dem Bindungsbruch in der Ethylkette ist ein Einschieben der CH_2 -Gruppe der Ringethylgruppe in das aromatische System möglich (Mechanismus B2). Dabei wird ein Wasserstoffatom der Ringethylgruppe auf die ipso-Position am aromatischen Ring verschoben. Dadurch kommt es zum Angriff der entstehenden Methingruppe auf das Kohlenstoffatom in ortho-Position. Es entsteht ein Norcaradiensystem, das sich zu einem Cycloheptatriensystem erweitern kann. Durch Verlust der ringständigen Methylgruppe entsteht ein Fragment-Ion mit delokalisiertem Elektron. Vergleichbare Fragmentierungswege finden sich bei den strukturell ähnlichen Ethylbenzolen, bei denen die Erweiterung zu einem Cycloheptatriensystem mit anschließender Methylabspaltung gut untersucht ist [95]. Dem Verlust eines Methylradikals aus der *N*-Methylengruppe (Mechanismen C) muss eine Wasserstoffverschiebung auf diese Gruppe vorausgehen. Das Wasserstoffatom kann dabei entweder von der Ringethylgruppe (Mechanismus C1) oder von der *N*-Ethylkette stammen (Mechanismus C2). Diese beiden Mechanismen konnten für das Diethyl-*p*-toluidin aufgrund der Kohlenstoffmarkierungsexperimente ausgeschlossen werden, werden aber für das Diethyl-*p*-ethylanilin der Vollständigkeit halber mit betrachtet.

Die Deuterierung der Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe führt zu einer Aufspaltung des Fragmentensignals, das aus dem Methylverlust hervorgeht, in zwei Signale bei Massenverlusten von 15 Da (m/z 154) und 18 Da (m/z 151) im MIKE-Spektrum des $[\text{M}-18]^+$ -Vorläufers (Abbildung 5.4). Dieses Verhalten konnte ebenfalls im MIKE-Spektrum des perdeuterierten Diethyl-*p*-toluidins beobachtet werden. Im Vergleich der beiden Spektren zeigt sich, dass die Intensitäten der beiden Fragmentensignale beim Diethyl-*p*-ethylanilin invertiert sind, hier wird häufiger ein perdeuteriertes Methylradikal (18 Da) als ein undeuteriertes Methylradikal (15 Da) verloren. Offensichtlich ist Mechanismus B weniger bevorzugt als der Verlust eines Methylradikals über die Mechanismen A und C2. Da bei der Fragmentierung des

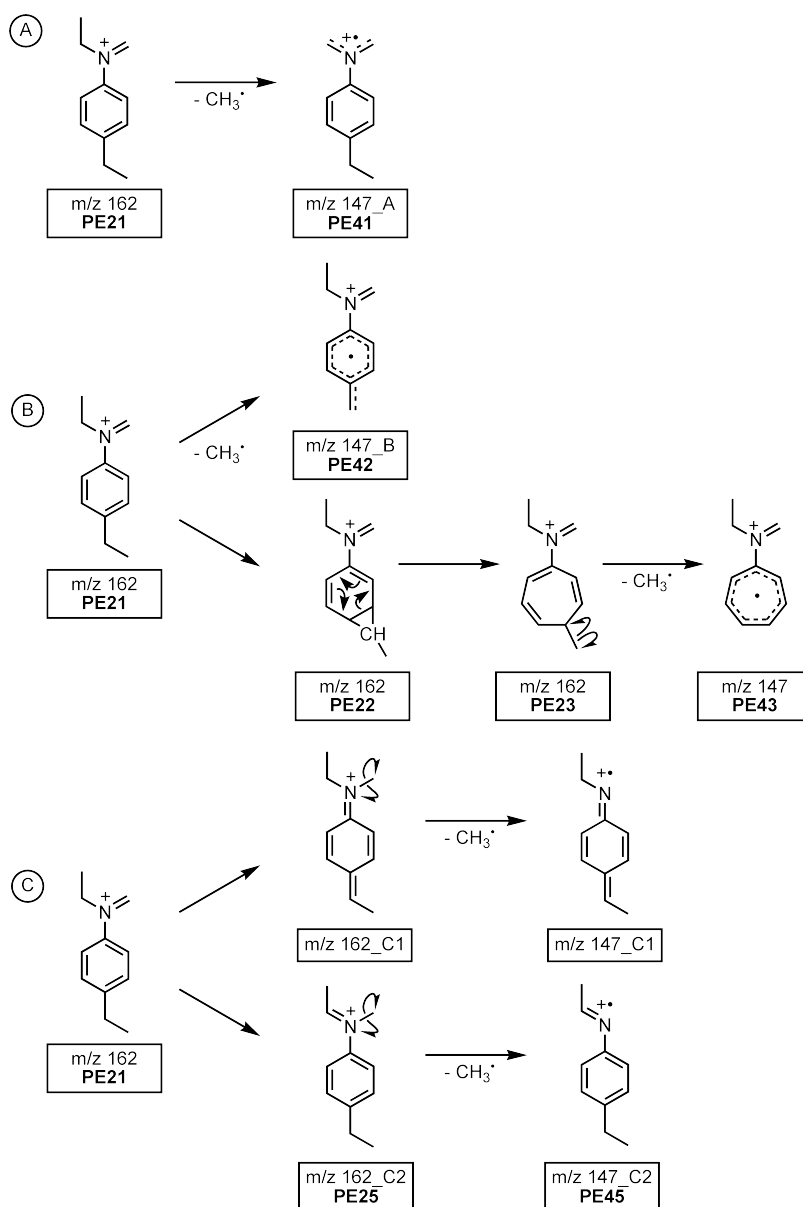


Abbildung 5.5: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den Methylradikalverlust aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-ethylanilins.

Diethyl-*p*-toluidins der bevorzugte Verlust der Ringmethylgruppe über die Verdrängungsreaktion durch ein Wasserstoffatom abläuft, ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Die Abspaltung eines teildeutierten Methylradikals wird nicht beobachtet. Somit kann Mechanismus C1 ausgeschlossen werden.

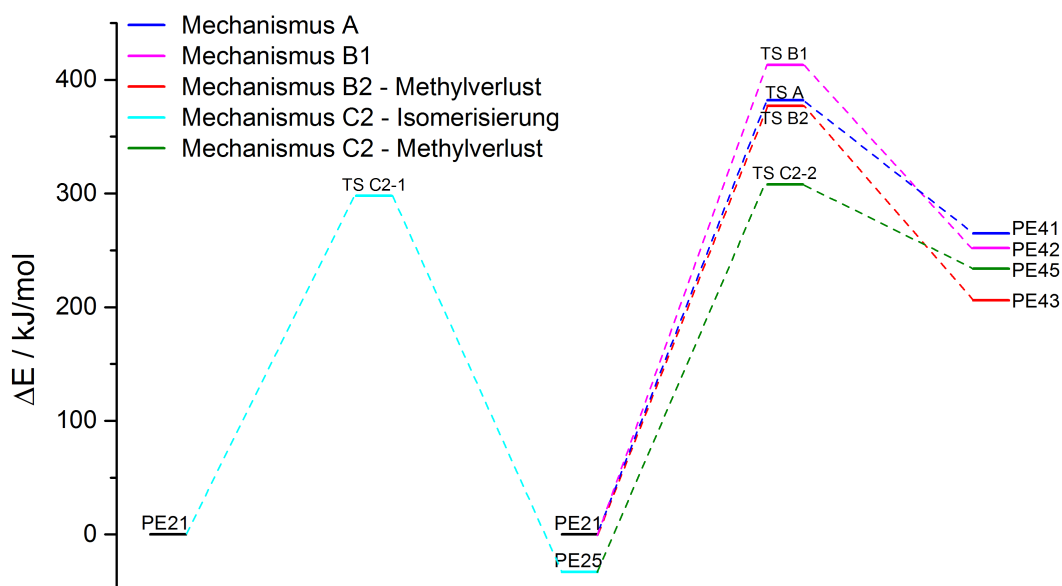


Abbildung 5.6: Berechnete Energien der Fragmentierungswege zum Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-p-ethylanilins.

Mit dem durchgeführten Deuterierungsexperiment kann zwischen den Mechanismen A und C2 sowie zwischen den Mechanismen B1 und B2 nicht unterschieden werden. Daher wurden quantenchemische Rechnungen mit der semiempirischen PM6-Methode durchgeführt. In Abbildung 5.6 sind die berechneten Energien der vier möglichen Fragmentierungswege A (blau), B1 (pink), B2 (rot) und C2 (hellblau und grün) dargestellt. Die geringste Aktivierungsenergie besitzen dabei die beiden einzelnen Prozesse des Mechanismus C2. Sowohl die vorgelagerte Isomerisierung (hellblau) als auch der Methylradikalverlust (grün) sind energetisch deutlich weniger anspruchsvoll als die einfachen homolytischen Bindungsbrüche. Dabei besitzen der Verlust aus der *N*-Ethylkette (Mechanismus A, blau) und aus der Cycloheptatrienstruktur (Mechanismus B2, rot) eine leicht geringere Aktivierungsenergie als der Verlust aus der Ringethylgruppe (Mechanismus B, pink). Die berechneten Ratenkonstanten der einzelnen Fragmentierungsreaktionen sind in Abbildung 5.7 gezeigt.

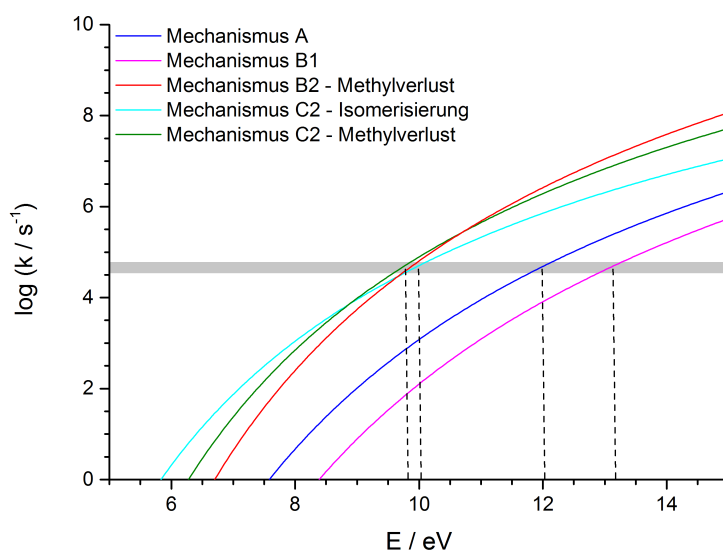


Abbildung 5.7: Berechnete Ratenkonstanten der einzelnen Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen zum Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-ethylanilins mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich.

Kinetisch sind die beiden Reaktionen, die zum Methylverlust über Mechanismus C2 führen, und der Methylverlust über Mechanismus B2 bevorzugt. Eine Berechnung der Umlagerungsreaktionen vor dem Methylverlust über Mechanismus B2 konnte mit der gewählten theoretischen Methode nicht durchgeführt werden. Die Untersuchung an Ethylbenzol [95] zeigt, dass die Bildung einer Cycloheptatrienstruktur gegenüber dem Verlust eines Methylradikals aus der Ringethylkette bevorzugt ist. Der energetisch und kinetisch anspruchsvollste Prozess bei der Isomerisierung ist die Bildung des Norcaradiensystems. Allerdings findet diese Umlagerungsreaktion beim Ethylbenzol in einem ähnlichen Zeitbereich wie die Methylabspaltung aus der Cycloheptatrienstruktur statt. Daher kann bei der Umlagerung und Fragmentierung des Diethyl-*p*-ethylanilinfragments davon ausgegangen werden, dass die Kinetik des Mechanismus B2 über die Ratenkonstante des Methylradikalverlustes hinreichend genau beschrieben wird.

Die kinetisch am stärksten gehemmten Prozesse sind die Methylverluste über homolytische Bindungsbrüche über Mechanismen A und B1. Die Bevorzugung von Mechanismus C2 ist unerwartet. Ausgehend von den Ergebnissen der Kohlenstoffmar-

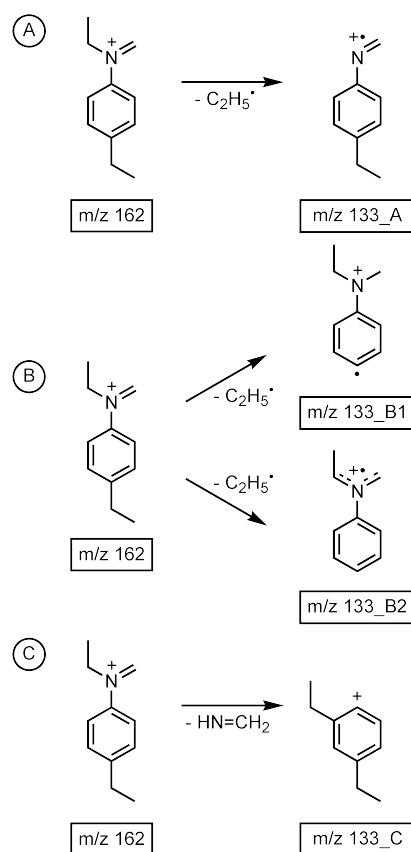


Abbildung 5.8: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den Verlust von 29 Da aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-p-ethylanilins.

kierung des Diethyl-p-toluidins ist bei der Fragmentierung des Diethyl-p-ethylanilins erwartet worden, dass die *N*-Methylengruppe nicht abgespalten wird. Aus den vorliegenden Daten kann dies nicht geschlossen werden. Demnach ist dieser Mechanismus zusammen mit dem Verlust über Mechanismus B2 der vorherrschende Prozess zum Methylradikalverlust. Aufschluss darüber, ob ein Methylverlust aus der *N*-Methylengruppe tatsächlich stattfindet, kann nur eine Kohlenstoffmarkierung dieser Verbindung geben.

Der Verlust von 29 Da tritt im MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions in der Flanke des deutlich intensiveren Signals des Ethenverlustes mit einer ähnlichen Intensität wie der Methylverlust auf. Wie in Abbildung 5.8 dargestellt kann es sich dabei um den Verlust eines Ethylradikals aus der noch nicht fragmentierten *N*-Ethylkette über einen homolytischen Bindungsbruch der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung handeln (Mechanismus A). Ein Ethylverlust aus Ethyliminium-Ionen wird

im Normalfall nicht beobachtet, da sich diese Systeme viel besser über den Verlust von Ethen stabilisieren können [8]. Der Verlust eines Ethylradikals aus der Ringethylgruppe über einen homolytischen Bindungsbruch ist aufgrund des gebildeten Fragments sehr unwahrscheinlich (Mechanismus B1). Ähnlich wie beim Verlust der Ringmethylgruppe des Diethyl-*p*-toluidins ist eine Verdrängungsreaktion deutlich wahrscheinlicher (Mechanismus B2). Dabei muss ein Wasserstoffatom der Aminofunktion auf das Ringsystem übertragen werden, über das aromatische System zur para-Position verschoben werden und dort die Ethylgruppe verdrängen. Alternativ kann Methylenamin ($\text{HN}=\text{CH}_2$) abgespalten werden (Mechanismus C). Dazu muss eine größere Umlagerung des Systems mit Übertragung der *N*-Ethylgruppe auf das aromatische System und eines Wasserstoffatoms vom Ringsystem auf das Stickstoffatom ablaufen. Aufgrund der freigesetzten kinetische Energie von 51 ± 10 meV für diese Fragmentierung ist diese auszuschließen. Dieser KER-Wert spricht eher für den Verlust eines Ethylradikals über einen homolytischen Bindungsbruch. Bei allen bisher untersuchten Verbindungen finden sich keine Hinweise auf den Verlust von Methylenamin, obgleich diese Fragmentierungsreaktion dort ebenfalls möglich und im Falle der para-Verbindungen aufgrund der vergleichbaren Struktur und der geringen Beeinflussung der Diethylaminoseitengruppe durch die Ringsubstitution gleich wahrscheinlich sein sollte. Eine weitere Möglichkeit zum Verlust von 29 Da besteht in der konsekutiven Abspaltung von Ethen und einem Wasserstoffradikal. Die aus dem Ethenverlust entstehenden kationischen Fragmente der untersuchten Verbindungen zeigen keinen Hinweis auf einen Wasserstoffradikalverlust. Zudem spricht die Intensität des beobachteten m/z 133-Fragments gegen einen konsekutiven Mechanismus. Solche Prozesse benötigen in den meisten Fällen mehr Energie, als dem System unter unimolekularen Bedingungen zur Verfügung steht. Unter unimolekularen Bedingungen wird ein Ethen- und Wasserstoffradikalverlust nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen.

Über das MIKE-Spektrum des $[\text{M}-18]^+$ -Ions der deuterierten Verbindung lässt sich gut zwischen den einzelnen Mechanismen unterscheiden. Der Verlust eines Ethylradikals aus der *N*-Ethylgruppe muss aufgrund der fünf Deuteriumatome zu einem Massenverlust von 34 Da verschoben sein, während die Verdrängung der Ringethylgruppe weiterhin zu einem Verlust von 29 Da führt. Der Verlust von Methylenamin müsste aufgrund der zwei Deuteriumatome der Methylengruppe und eines Wasserstoffatoms vom Ringsystem bei einem Massenverlust von 31 Da auftre-

ten. Im Spektrum (Abbildung 5.4) zeigt sich hauptsächlich der Verlust von 29 Da (m/z 140), was die Verdrängungsreaktion der Ringethylgruppe (Mechanismus B2) als vorherrschenden Prozess zum Verlust eines Ethylradikals bestätigt. Mit sehr geringer Intensität kann der Verlust von 34 Da (m/z 135) beobachtet werden. Gegenüber des 29 Da-Verlustes ist die Abspaltung des Ethylradikals aus der *N*-Ethylkette von untergeordneter Bedeutung. Es findet sich kein Hinweis auf den Verlust von 31 Da, sodass die Abspaltung von Methylenamin ausgeschlossen werden kann. Diese Ergebnisse bestätigen den Ausschluss der Abspaltung von Ethen und einem Wasserstoffradikal. Die Abspaltung von Ethen aus der Ringethylgruppe führt formell zur Struktur des [M-Methyl]⁺-Fragment-Ions des Diethylanilins. Ausgehend von dieser Struktur ist die Wahrscheinlichkeit des Verlusts eines Ringwasserstoffatoms als Radikal sehr gering. Im MIKE-Spektrum des [M-Methyl]⁺-Fragment-Ions des Diethylanilins (Abbildung 4.5 (b)) kann ein Wasserstoffradikalverlust nicht beobachtet werden. Diese Ergebnisse bestätigen, dass der erst bei Ethylsubstitution am aromatischen System auftretende Verlust eines Ethylradikals auch aus diesem Strukturmerkmal stammt.

5.1.3 Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-*p*-ethylanilins

Eine Stoßaktivierung des Molekül-Radikalkations des Diethyl-*p*-toluidins führt nicht zum Auftreten zusätzlicher Fragmente (Abbildung B.29 (b)). In Kombination mit der stoßaktivierten Fragmentierung der deuterierten Verbindung (Abbildung B.30 (b)) lässt sich der beobachtete Verlust von 15 Da eindeutig der Abspaltung einer der endständigen Methylgruppen der Diethylaminoseitengruppe zuordnen.

Das durch den Methylradikalverlust aus dem Molekül-Radikalkation entstehende m/z 162-Fragment-Ion zeigt zahlreiche Fragmente unter Stoßaktivierung. Das zugehörige MIKE-Spektrum ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Es können die bereits unter unimolekularen Bedingungen auftretenden Signale bei Massenverlusten von 15 Da (m/z 147), 28 Da (m/z 134) und 29 Da (m/z 133) beobachtet werden. Die Erhöhung der inneren Energie des Vorläufers durch Stoßübertragung führt zu sieben weiteren Signalen.

Die Signale im niedrigen m/z -Bereich können alle dem Verlust großer Teile der Diethylaminoseitengruppe zugeordnet werden. Bei der Abspaltung von 57 Da, die zum m/z 105-Fragment führt, handelt es sich um Ethylmethylenamin, dem nach dem ersten Fragmentierungsschritt verbleibenden Teil der Diethylaminoseitengruppe.

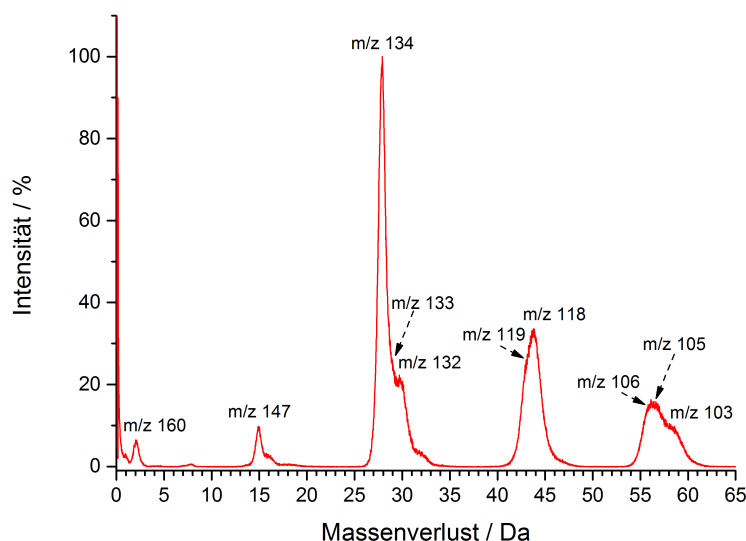


Abbildung 5.9: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-*p*-ethylanilins.

Dieser Verlust kann auch über den Kombinationsverlust aus Ethen, HCN und H_2 aus der Diethylaminoseitengruppe stammen. Der Verlust von 59 Da (m/z 103) ist ein Kombinationsverlust von Ethylmethylenamin und H_2 oder der Verlust von Ethylmethylenamin. Diese Fragmentierungsschritte sind unabhängig von der Substitution am aromatischen System und typische Prozesse des Abbaus der Diethylaminoseitengruppe. Das m/z 106-Fragment konnte bereits unter unimolekularen Bedingungen mit sehr geringer Intensität im Spektrum beobachtet werden. Es kann durch zweimaligen Verlust von Ethen entstehen, das einmal aus der *N*-Ethylkette und einmal aus der Ringethylgruppe abgespalten wird. Aus den mechanistischen Betrachtungen in Kapitel 5.1.2 geht hervor, dass die Reihenfolge der beiden Ethenverluste vertauschbar ist.

Die Verluste von 30 Da (m/z 132) und 43 Da (m/z 119) sind aus den stoßaktivierten Spektren des Diethyl-*p*-toluidins bekannt (Abbildung 4.27). Die Abspaltung von C_2H_6 (30 Da) kann sowohl über den konzertierte Verlust von Ethan als auch über die radikalischen Verluste von zwei Methylradikalen oder über Abspaltung von Ethen und H_2 gebildet werden. Eine konzertierte Abspaltung eines C_3H_7 -Radikals (43 Da) ist aus der Struktur des Vorläufers nicht möglich. Der Verlust von Ethen und einem

Methylradikal ist sehr wahrscheinlich. Aufgrund der beiden Möglichkeiten für die Ethenverluste sind auch hier unterschiedliche Mechanismen möglich.

Keine der bisher betrachteten Verbindungen zeigte aus dem $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment-Ion den Verlust von 44 Da, was der formellen Abspaltung von C_3H_8 und der Bildung des m/z 118-Fragment-Ions entspricht. Möglich ist auch der Verlust eines Methyl- und eines Ethylradikals. Das bei m/z 160 beobachtete Fragmentensignal entsteht durch Verlust von H_2 . Ein Verlust eines Wasserstoffradikals ist weder unter unimolekularen noch unter stoßaktivierten Bedingungen zu sehen. Da ein solches Verhalten beim Diethyl-*p*-toluidin nicht beobachtet wurde, wird der Verlust von H_2 mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Ringethylgruppe stammen.

5.1.4 Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*p*-ethylanilins

Die stoßaktivierte Fragmentierung des m/z 162-Vorläufers des Diethyl-*p*-ethylanilins führt zu zusätzlichen Fragmenten. In vielen Fällen handelt es sich um Kombinationsverluste, die aufgrund der geringen inneren Energie unter unimolekularen Bedingungen nicht beobachtet werden konnten. Alle Fragmentintensitäten nehmen relativ zum m/z 134-Fragment zu, während die Intensität des m/z 147-Fragments sinkt. Dies kann ein Hinweis auf ablaufende radikalische Prozesse sein, bei denen der erste Fragmentierungsschritt der Verlust eines Methylradikals ist. Die substituierte Ringethylgruppe zeigt starken Einfluss auf die Fragmentierung. Daher werden die Fragmentierungsreaktionen, die zum Verlust von 2 Da, 30 Da, 43 Da und 44 Da führen, näher betrachtet.

Der Verlust von 2 Da aus dem m/z 162-Fragment-Ion kann über die Abspaltung von H_2 aus der Ringethylgruppe erklärt werden (Abbildung 5.10). Dabei muss ein Wasserstoffatom von der CH_2 - und das andere von der endständigen Methylgruppe stammen. Der alternativ mögliche Verlust aus der *N*-Ethylkette oder vom aromatischen System ist unwahrscheinlich, da diese Verluste sowohl beim Diethylanilin als auch bei den Diethyltoluidinen nicht beobachtet werden konnte. Über die Deuterierung der Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe kann eine Zuordnung der abgespaltenen Wasserstoffatome beim H_2 -Verlust getroffen werden. Das stoßaktivierte MIKE-Spektrum des $[M-18]^+$ -Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*p*-ethylanilins ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Eine Verschiebung des Signals für den Massenverlust von 2 Da

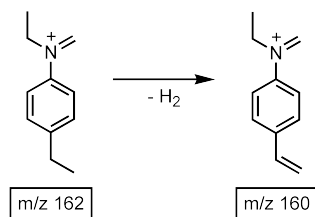


Abbildung 5.10: Fragmentierungsmechanismus für den Verlust von H_2 (2 Da) aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-ethylanilins.

durch die Deuterierung tritt nicht auf. Die abgespaltenen Wasserstoffatome müssen entweder vom aromatischen System oder aus der nicht markierten Ringethylgruppe stammen. Da eine Abspaltung der aromatischen Wasserstoffatome bisher bei keinem strukturell ähnlichen Vorläufer der untersuchten Verbindungen beobachtet wurde, kann der Verlust von H_2 der Abspaltung aus der Ringethylgruppe zugeordnet werden.

Ein Verlust von 30 Da kann über den konzertierten Verlust von Ethan, der Abspaltung von zwei Methylradikalen oder eines Ethyl- und eines Wasserstoffradikals über radikalische Mechanismen oder dem Kombinationsverlust aus Ethen und H_2 entstehen. Im MIKE-Spektrum der deuterierten Verbindung (Abbildung 5.11) treten zwei Signale bei Massenverlusten von 34 Da (m/z 135) und 35 Da (m/z 134) auf, die sich dem Verlust von zwei Kohlenstoff- und sechs Wasserstoffatomen zuordnen lassen. Ein Verlust von C_2H_6 über die Abspaltung der Ringethylgruppe und eines Wasserstoff- oder Deuteriumatoms kann ausgeschlossen werden, da sich weder bei einem Massenverlust von 30 Da noch von 31 Da ein Signal beobachten lässt. Der beobachtete Verlust von 34 Da entspricht der Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_4$. Über einen konzertierten oder einen radikalischen Mechanismus ist dieser Massenverlust nicht möglich. Der 34 Da Verlust entsteht demnach über die Abspaltung von perdeuteriertem Ethen und molekularem Wasserstoffatom. In Abbildung 5.12 ist dieser Fragmentierungsweg in Mechanismus A gezeigt. Die Reihenfolge der auftretenden neutralen Verluste kann vertauscht sein, da im Spektrum auch der Verlust von H_2 zu beobachten ist. Der Ethenverlust ist sowohl energetisch als auch kinetisch deutlich gegenüber der Abspaltung von H_2 bevorzugt, da er unter unimolekularen Bedingungen das intensivste Fragment und somit der vorherrschende Prozess ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Ethenverlust vor dem Wasserstoffverlust stattfindet. Der Verlust von 35 Da kann formell der Abspaltung von C_2HD_5 zugeordnet werden. Ein konzertierter Prozess ist aufgrund der para-ständigen Ethylgruppe nicht möglich.

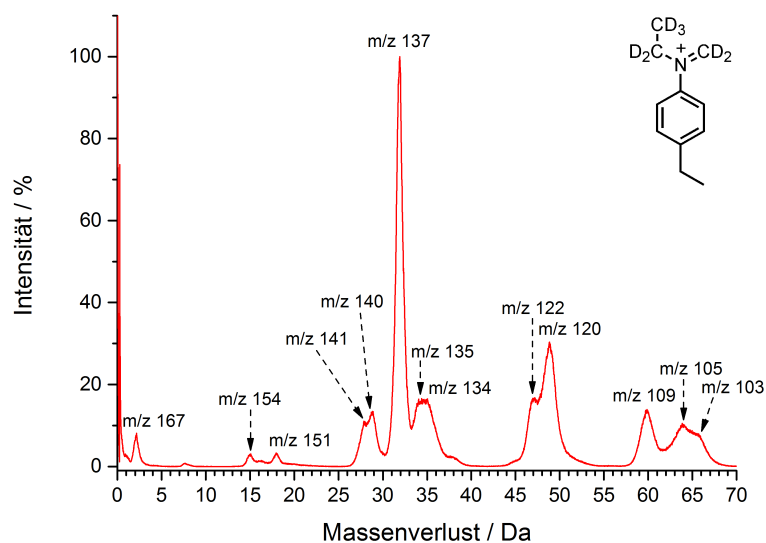


Abbildung 5.11: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 169-Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*p*-ethylanilins.

Eine radikalische Fragmentierung über Verlust der deuterierten *N*-Ethylkette als Ethylradikal und eines Wasserstoffradikals ist sehr unwahrscheinlich, da die Abspaltung der *N*-Ethylkette unter unimolekularen Bedingungen nicht beobachtet werden konnte. Auch bei den untersuchten Diethyltoluidinen zeigte sich kein Hinweis auf ein solches Verhalten. Am wahrscheinlichsten ist ein radikalischer Mechanismus, bei dem zwei Methylradikale abgespalten werden. In Abbildung 5.12 ist in Mechanismus B ein möglicher radikalischer Fragmentierungsweg gezeigt. Dabei wird im ersten Schritt die perdeuterierte endständige Methylgruppe der *N*-Ethylkette abgespalten. Durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms der Ringethylgruppe auf das aromatische System und anschließender Wasserstoffwanderung über den Ring, kann eine CHD_2 -Gruppe am Stickstoffatom gebildet werden, die als Methylradikal abgespalten werden kann.

Der Verlust von 44 Da kann aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-ethylanilins nicht über einen konzertierten Prozess stattfinden. Es ist nur eine radikalische Fragmentierung möglich, bei der ein Ethyl- und ein Methylradikal abgespalten werden. Die Reihenfolge, in der die Radikale abgespalten werden, ist dabei grundsätzlich nicht festgelegt. Sie ergibt sich aus der Stabilität und Lebenszeit des radikalischen

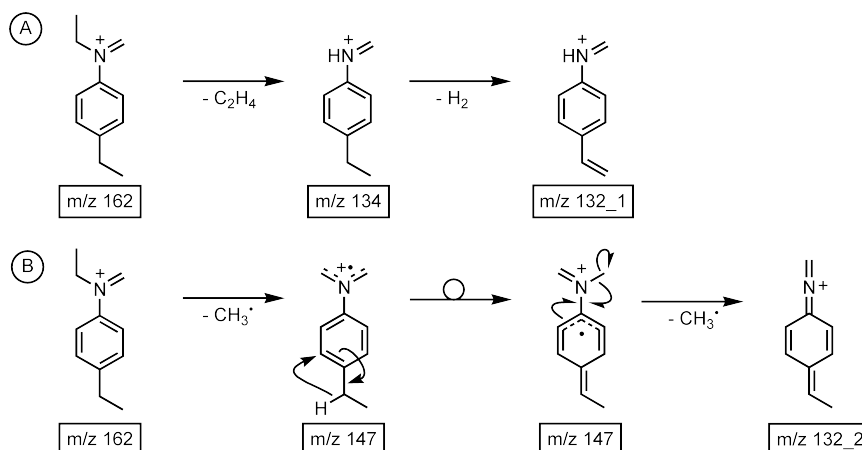


Abbildung 5.12: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den Verlust von C_2H_6 (30 Da) aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-ethylanilins.

Intermediats. Unter unimolekularen Bedingungen wird eine Ethylabspaltung nur aus der Ringethylgruppe beobachtet, der Verlust eines Methylradikals kann sowohl aus der *N*-Ethyl- als auch aus der Ringethylgruppe stammen. Durch Verlust eines Methylradikals aus der Ringethylgruppe kann eine Abspaltung der *N*-Ethylkette als Ethylradikal ermöglicht werden.

Im MIKE-Spektrum des $[\text{M}-18]^+$ -Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*p*-ethylanilins (Abbildung 5.11) werden Signale bei Massenverlusten von 47 Da (m/z 122) und 49 Da (m/z 120) beobachtet. Der Verlust von 47 Da lässt sich formell der Abspaltung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}_3$ zuordnen, der Verlust von 49 Da entsteht aus der Abspaltung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_5$. Diese beiden Verluste lassen auf den ersten Blick vermuten, dass sich der Verlust von 44 Da sowohl aus einem perdeutierten Methylradikal und einem undeutierten Ethylradikal (47 Da) als auch einem undeutierten Methylradikal und einem perdeutierten Ethylradikal (49 Da) zusammensetzen kann. Bei Betrachtung der möglichen ersten Fragmentierungsschritte zeigt sich, dass der Verlust der Ringethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion zu einem radikalischen Intermediat führt, das kein Methylradikal, sondern nur ein Wasserstoffradikal zur Stabilisierung abspalten kann. Ähnliches gilt für den Verlust des Methylradikals aus der *N*-Ethylkette, was beim deuterierten Vorläufer dem Verlust eines perdeutierten Methylradikals entspricht. Das entstehende Zwischenprodukt stabilisiert sich nicht über Abspaltung der Ringethylgruppe, sondern über den Verlust eines weiteren Methylradikals aus

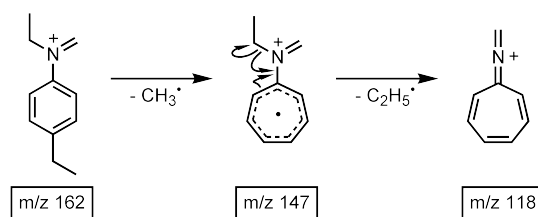


Abbildung 5.13: Möglicher Fragmentierungsmechanismus für den Verlust von C_3H_8 (44 Da) aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-p-ethylanilins.

der Diethylaminofunktion. Da der Verlust der *N*-Ethylkette als Ethylradikal nicht beobachtet wird, ist nur der Methylradikalverlust aus der Ringethylgruppe als erster Fragmentierungsschritt zum radikalischen Verlust von 44 Da möglich. Wie in Abbildung 5.13 gezeigt, findet dieser Verlust über eine Ringerweiterung zu einem Cycloheptatriensystem statt. Das entstehende Radikal kann über das aromatische System delokalisiert werden und zur Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung zur *N*-Ethylkette führen. Durch den Verlust des Ethylradikals, das beim markierten Vorläufer vollständig deuteriert vorliegt, ergibt sich der Verlust von 49 Da. Das Signal im MIKE-Spektrum des m/z 169-Ions des Diethyl- d_{10} -p-ethylanilins (Abbildung 5.11) zeigt annähernd die gleiche Intensität wie der Verlust von 44 Da im MIKE-Spektrum des m/z 162-Vorläufers der unmarkierten Verbindung (Abbildung 5.9).

Über den Verlust von $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}_3$ in Form eines perdeuterierten Methylradikals und eines undeuterierten Ethylradikals lässt sich der Verlust von 47 Da im Spektrum der markierten Verbindung nicht erklären. Ein alternativ möglicher Verlust ist die Abspaltung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_4$ über die Verluste von perdeuteriertem Ethen und einem unmarkierten Methylradikal. Im Spektrum der unmarkierten Verbindung tritt das zugehörige Signal bei einem Massenverlust von 43 Da mit ähnlicher Intensität auf wie der Verlust von 47 Da im Spektrum der markierten Verbindung. Ein möglicher Fragmentierungsweg zum Ethen- und Methylradikalverlust ist in Abbildung 5.14 gegeben. Durch Verlust von Ethen aus der *N*-Ethylkette im ersten Fragmentierungsschritt entsteht das m/z 134-Fragment. Bei diesem Fragment-Ion kann, ähnlich wie bei der Umlagerung vor dem Methylradikalverlust aus der Ringethylgruppe (Abbildung 5.5, Mechanismus B2), eine Erweiterung des aromatischen Systems über ein Norcaradiensystem zu einem Cycloheptatriensystem stattfinden, aus dem dann die ringständige Methylgruppe abgespalten wird. Über Verschiebung eines Wasserstoffatoms vom

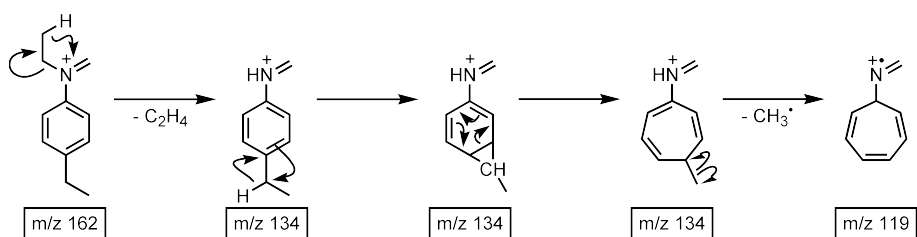


Abbildung 5.14: Möglicher Fragmentierungsmechanismus für den Verlust von C_3H_7 (43 Da) aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*p*-ethylanilins.

Stickstoffatom auf den ipso-Kohlenstoff kann ein radikalkationisches Cycloheptatrien mit einer *N*-Methylengruppe erhalten werden.

5.1.5 Zusammenfassung Diethyl-*p*-ethylanilin

Bei der Fragmentierung des Diethyl-*p*-ethylanilins werden die gleichen Fragmente wie bei der Fragmentierung des Diethyl-*p*-toluidins beobachtet. Auch beim Diethyl-*p*-ethylanilin ist der Verlust eines Methylradikals aus der Diethylaminoseitengruppe des Molekül-Radikalkations konkurrenzlos. Aufgrund der Ethylgruppe am aromatischen System ergeben sich für die Fragmentierungsreaktionen aus dem m/z 162-Fragment-Ion unterschiedliche Fragmentierungsorte. Zusätzlich tritt der Verlust eines Ethylradikals unter unimolekularen Bedingungen auf, der dem Verlust der Ringethylgruppe über eine Verdrängungsreaktion zugeordnet werden kann.

Unter stoßaktivierten Bedingungen wird ein Verlust von 44 Da aus dem m/z 162-Fragment-Ion beobachtet, der allerdings nicht aus der Diethylaminoseitengruppe, sondern über einen radikalischen Mechanismus aus den beiden Ethylketten des Vorläufers stammt. Über Deuteriummarkierung der Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe kann gezeigt werden, dass die endständige Methylgruppe der Ringethylgruppe als Methylradikal und die *N*-Ethylgruppe als Ethylradikal abgespalten werden. Aus der unimolekularen Fragmentierung ergibt sich, dass der Methylverlust dabei vor dem Ethylverlust stattfinden muss. Sowohl der Verlust der Ringethylgruppe als auch die Abspaltung der terminalen Methylgruppe der *N*-Ethylkette führen nicht zu konsekutiven Fragmentierungsreaktionen, die einen Kombinationsverlust von 44 Da liefern. Stattdessen werden in beiden Fällen Fragmentierungen zu einem Gesamtverlust von 30 Da erhalten.

5.2 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-o-ethylanilin

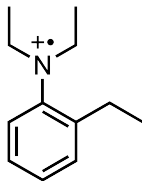


Abbildung 5.15: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-o-ethylanilin (m/z 177).

Aufgrund der Ergebnisse, die aus der Fragmentierung des Diethyl-p-ethylanilins hervorgehen, wurde das *N,N*-Diethyl-o-ethylanilin² untersucht. Die Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Durch die räumliche Nähe der Ringsubstituenten kann die Ringethylgruppe direkten Einfluss auf die Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe nehmen.

5.2.1 Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-o-ethylanilins

Ebenso wie bei der Fragmentierung der para-Verbindung tritt im MIKE-Spektrum des Molekül-Radikalkations des Diethyl-o-ethylanilins nur der Verlust von 15 Da auf (Abbildung B.29 (c)). Dieser Verlust lässt sich über Deuterierungsexperimente der Methylabspaltung aus der Diethylaminoseitengruppe zuordnen (Abbildung B.30 (c)).

Das durch den Methylradikalverlust entstehende m/z 162-Fragment-Ion zeigt unter unimolekularen Bedingungen die gleichen Fragmente wie das Diethyl-p-ethylanilin. Im MIKE-Spektrum treten die Verluste von 15 Da (m/z 147), 28 Da (m/z 134), 29 Da (m/z 133) und 56 Da (m/z 106) auf (Abbildung 5.16). Zusätzlich wird das m/z 120-Fragment-Ion bei einem Massenverlust von 42 Da beobachtet. Für die Verluste eines Methylradikals (15 Da) und eines Ethylradikals (29 Da) zeigt sich ein starker Ortho-Effekt, das m/z 133-Fragment besitzt die höchste Intensität im Spektrum. Bei der para-Verbindung konnte dieses Signal nur in der Flanke des m/z 134-Signals beobachtet werden (Abbildung 5.2). Offensichtlich wird durch die ortho-ständige Ethylgruppe eine Umlagerung induziert, die zum Verlust eines Ethylradikals führt. Ob dieses Ethylradikal aus der Ringethyl- oder der *N*-Ethylgruppe stammt, kann aus

²Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-o-ethylanilin bezeichnet.

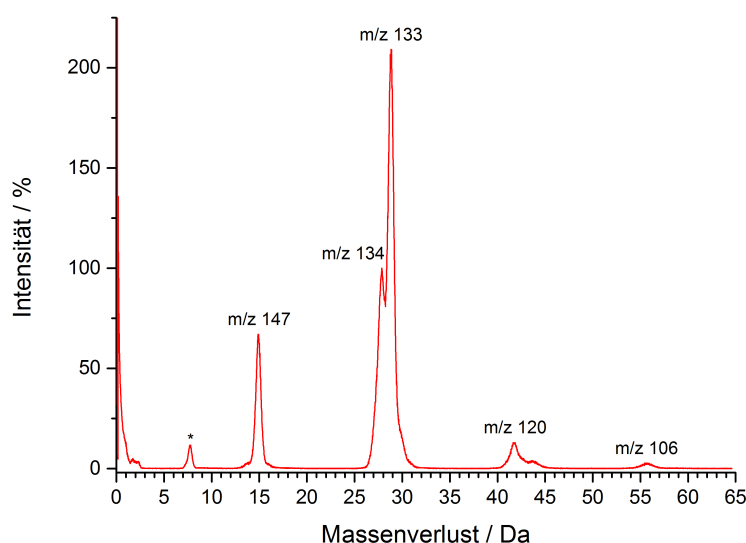


Abbildung 5.16: MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-ethylanilins. *: Artefaktsignal.

diesem Spektrum nicht bestimmt werden. Dazu sind Isotopenmarkierungsexperimente notwendig (Kapitel 5.2.2).

Der Verlust von 56 Da entsteht aus dem Verlust von zwei Ethenmolekülen. Dieser konsekutive Verlust wurde bei der *para*-Verbindung ebenfalls beobachtet und dort besprochen (Kapitel 5.1.2). Der Verlust von 42 Da kann über die Abspaltung von C_3H_6 oder C_2H_4N -Radikal entstehen. Ausgehend von der Struktur des m/z 162-Vorläufers ist ein Verlust von Propen (C_3H_6) deutlich unwahrscheinlicher als die Abspaltung eines radikalischen C_2H_4N -Verlustes. Da dieses Fragment eine geringe Intensität zeigt und aufgrund der Abspaltung der Aminfunktion keine weiteren Beiträge zu Verlusten aus der Diethylaminoseitengruppe liefern kann, wird es nicht weiter betrachtet.

Das MIKE-Spektrum des m/z 147-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-ethylanilins ist in Abbildung 5.17 (a) gezeigt. Dieses Fragment entsteht aus dem zweimaligen Verlust eines Methylradikals aus dem Molekül-Radikalkation. Es treten Fragmente bei Massenverlusten von 1 Da (m/z 146), 15 Da (m/z 132), 28 Da (m/z 119) und 29 Da (m/z 118) auf. Aus dem vergleichbaren Fragment des Diethyl-*o*-toluidins (m/z 133) sind die Verluste eines Wasserstoffradikals und eines Methylradikals be-

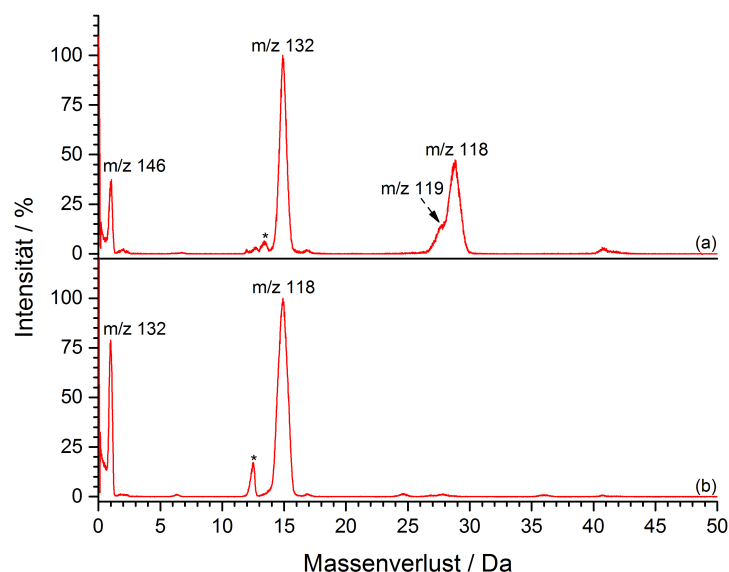


Abbildung 5.17: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-o-ethylanilins: (a) m/z 147, (b) m/z 133. *: Artefaktsignale.

kannt (Abbildung 4.35). Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Signale ist im Falle des Diethyl-o-ethylanilins stärker zum Methylradikalverlust verschoben. Möglicherweise entsteht bei der Fragmentierung des Diethyl-o-ethylanilins neben den aus den bekannten Fragmentierungswegen hervorgehenden m/z 147-Fragmenten ein weiteres Isomer, das ein Methylradikal abspalten kann. Das ein zusätzlicher Fragmentierungsweg zur Bildung des m/z 147-Fragments bestehen muss, zeigt eindeutig das Auftreten der m/z 119- und m/z 118-Fragmente. Die zu diesen Signalen führenden Verluste von Ethen oder einem Ethylradikal können beim Diethyl-o-toluidin trotz ebenfalls vorhandener *N*-Ethylkette nicht beobachtet werden.

Im MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions, das aus den konsekutiven Verlusten eines Methyl- und eines Ethylradikals aus dem Molekül-Radikalkation des Diethyl-o-ethylanilins entsteht, treten zwei Fragmentensignale auf (Abbildung 5.17 (b)). Das Signal bei Massenverlust von 1 Da (m/z 132) lässt sich dabei einer Wasserstoffradikalabspaltung und das Fragment bei einem Massenverlust von 15 Da (m/z 118) einem Methylradikalverlust zuordnen. Das radikalische m/z 133-Fragment-Ion stabilisiert sich in beiden Fällen über den Verlust eines Radikals.

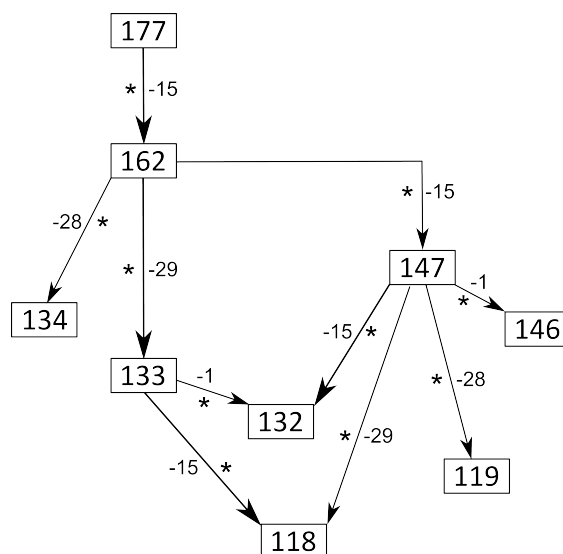


Abbildung 5.18: Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethyl-*o*-ethylanilins ausgehend vom Molekül-Radikalkation (m/z 177). Unimolekulare Prozesse sind mit einem Stern markiert. Der vorherrschende Prozess des jeweiligen Vorläufer-Ions ist durch eine größere Pfeilspitze gekennzeichnet.

Die Zerfallswege des Diethyl-*o*-ethylanilins sind für die ersten Fragmentierungsschritte in Abbildung 5.18 gezeigt. Auffällig ist, dass außer den Ethenverlusten aus den m/z 162- und m/z 147-Fragment-Ionen nur radikalische Verluste auftreten. Sowohl der Methyl- als auch der Ethylradikalverlust aus dem m/z 162-Vorläufer ist eine Verletzung der *Even-Electron*-Regel. Zu den m/z 132- und zum m/z 118-Fragmenten führen jeweils zwei Fragmentierungswege. Bei der Bildung des m/z 118-Fragments ist die Reihenfolge der Radikalabspaltungen vertauschbar. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Bildung eines m/z 162-Vorläufers, der sowohl ein Methyl- als auch ein Ethylradikal abspalten kann.

5.2.2 Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*o*-ethylanilins

In diesem Kapitel werden die Fragmentierungsmechanismen betrachtet, die zur Bildung der radikalischen Fragmente aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins führen. Zusätzlich werden in diesem Zusammenhang die Fragmentierungsreaktionen der daraus entstehenden m/z 147- und m/z 133-Fragmente besprochen.

Der vorherrschende Prozess im MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-ethylanilins ist der Verlust von 29 Da. Für diese Fragmentierung wird ein deutlicher Ortho-Effekt beobachtet. Der KER-Wert von 55 ± 6 meV spricht ebenso wie beim Diethyl-*p*-ethylanilin (Tabelle A.9) für den Verlust eines Ethylradikals über einen homolytischen Bindungsbruch. Um zu unterscheiden, ob das Ethylradikal aus der Ringethylgruppe oder der *N*-Ethylkette abgespalten wird, kann eine Deuterierung der Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe verwendet werden. Im MIKE-Spektrum des $[M-18]^+$ -Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*o*-ethylanilins (Abbildung 5.19), bei dem die Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe deuteriert vorliegen, lässt sich ein Auswaschen des Deuteriumlabels beobachten. Das Auftreten des Signals m/z 135 bei einem Massenverlust von 34 Da liefert einen Hinweis darauf, dass die deuterierte *N*-Ethylkette abgespalten wird. Allerdings lässt sich aufgrund der auftretenden Wasserstoffumlagerungen nicht abschätzen, welchen Anteil der Verlust der Ringethylgruppe am Ethylradikalverlust besitzt, da die Wasserstoffatome dieser Gruppe ebenfalls am Wasserstoff-Deuterium-Austausch beteiligt sind und somit bei einem Verlust der Ringethylgruppe auch teildeuterierte Ethylradikale verloren werden. Zusätzlich sind die Signale dieser Ethylverluste überlagert von Verlusten teildeuterierter Ethenmoleküle, da auch bei dieser Fragmentierung ein Auswaschen des Labels beobachtet wird.

Ein starkes Auswaschen der Deuteriummarkierung konnte auch bei den deuterierten Diethyl-*o*-toluidinen beobachtet werden (Kapitel 4.4.2). Dabei zeigte sich, dass hauptsächlich die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe der *N*-Ethylkette und der Methylengruppe sowie der Ringmethylgruppe am Auswaschprozess beteiligt sind. Eine Markierung der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette liefert Spektren mit Fragmentensignalen, die nicht von einem Auswaschen der Markierung betroffen sind und daher eindeutig zugeordnet werden können. Aus diesem Grund wurde eine solche Deuteriummarkierung auch für das Diethyl-*o*-ethylanilin durchgeführt. Das MIKE-Spektrum des $[M-18]^+$ -Fragment-Ions dieser Verbindung ist in Abbildung 5.20 gezeigt. In diesem Spektrum tritt kein Auswaschen des Labels auf. Über die Markierung an der *N*-Ethylkette kann durch das Signal bei einem Massenverlust von 32 Da (m/z 133) eindeutig bestätigt werden, dass diese Gruppe als Ethylradikal abgespalten wird. Mit deutlich geringerer Intensität tritt auch der Verlust eines unmarkierten Ethylradikals bei einem Massenverlust von 29 Da (m/z 136) auf. Der Verlust der *N*-Ethylgruppe wird bei der *para*-Verbindung nicht beobachtet. Bei der *ortho*-Verbindung ist diese

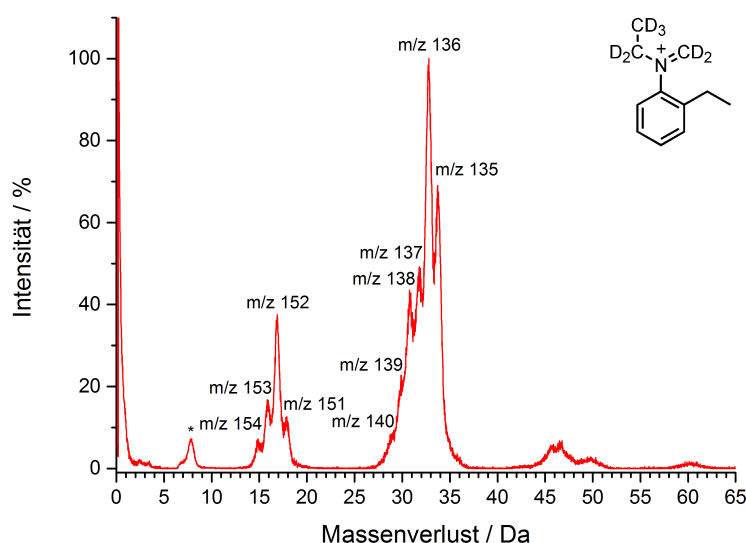


Abbildung 5.19: MIKE-Spektrum des m/z 169-Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*o*-ethylanilins. *: Artefaktsignal.

Fragmentierung der vorherrschende Prozess im Spektrum und liefert den größeren Anteil zum Gesamtethylverlust. Ein vergleichbares Verhalten findet sich auch beim Ethenverlust. Der unmarkierte Verlust aus der Ringethylgruppe (28 Da, m/z 137) zeigt eine deutlich geringere Intensität als der Verlust von teildeutertem Ethen (30 Da, m/z 135).

Der Verlust der Ringethylgruppe als Ethylradikal wird ähnlich wie bei der Fragmentierung des Diethyl-*p*-ethylanilins über eine Verdrängungsreaktion ablaufen. Ein möglicher Mechanismus dafür findet sich in Abbildung 5.21 in Mechanismus A. Die Übertragung eines Wasserstoffatoms der CH_2 -Gruppe der *N*-Ethylkette kann dabei sowohl auf die substituierte als auch auf die unsubstituierte ortho-Position des aromatischen Systems erfolgen. Energetisch und kinetisch wird die Übertragung auf die unsubstituierte Position leicht bevorzugt sein. Ein Verschieben des Wasserstoffatoms über das Ringsystem auf die substituierte Position ist nahezu nicht gehemmt, sodass der Einfluss der Übertragungsposition verschwindend gering sein sollte.

Der beobachtete Ortho-Effekt beim Verlust des Ethylradikals stammt aus der zusätzlichen Abspaltung der *N*-Ethylkette. Dieses Verhalten wurde bisher bei keiner der untersuchten Verbindungen beobachtet. Im Allgemeinen lassen sich aus den

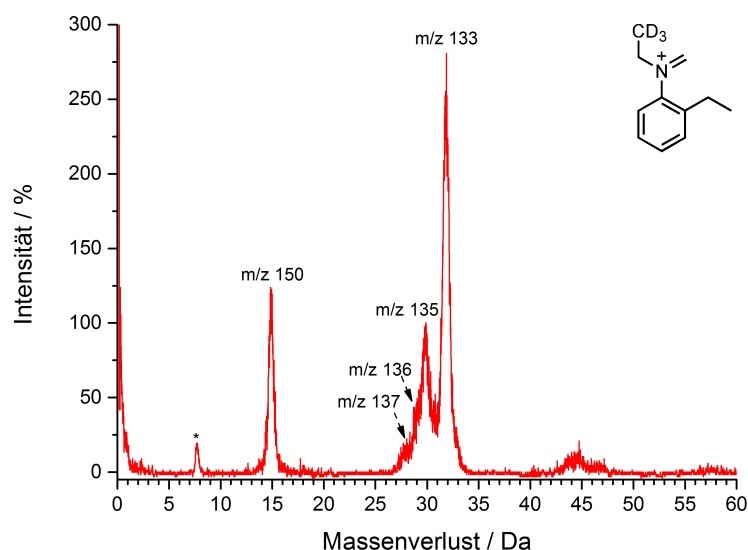


Abbildung 5.20: MIKE-Spektrum des m/z 165-Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2d₆-o-ethylanilins. *: Artefaktsignal.

N-Ethylketten von Ethyliminium-Ionen nur die Verluste von Ethen beobachten [8]. Auch das in ortho-Position zur Diethylaminoseitengruppe methylysubstituierte Diethyl-o-toluidin zeigt keinen Ethylverlust. Offensichtlich führt nicht alleine ein ortho-Substituent zum Auftreten dieses Fragments, die Länge der substituierten Alkylkette hat einen eindeutigen Einfluss auf die Fragmentierung. Eine mögliche Erklärung für den Ethylradikalverlust aus der *N*-Ethylkette ist die Bildung eines Ammonium-Ions. Die Abspaltung von Ethylradikalen aus Triethylphenylammonium-Ionen ist literaturbekannt [11, 100]. Zur Bildung einer Ammonium-Struktur unter Beteiligung der Ringethylgruppe muss der m/z 162-Vorläufer isomerisieren. Zwei mögliche Umlagerungsreaktionen sind in Abbildung 5.21 in den Mechanismen B und C gezeigt. In beiden Fällen wird von einer Ringbildung über die Ringethylgruppe und die Diethylaminoseitengruppe zur Bildung eines Ammonium-Ions ausgegangen. Durch Übertragung eines Wasserstoffatoms der endständigen Methylgruppe der Ringethylgruppe entsteht formell ein diradikalisches Intermediat, das sofort eine Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom der Ringethylgruppe und dem Stickstoffatom ausbildet (Mechanismus B). Das daraus entstehende m/z 162-Ion besitzt einen stickstoffhaltigen Fünfring am aromatischen System und eine Methyl- und eine Ethyl-

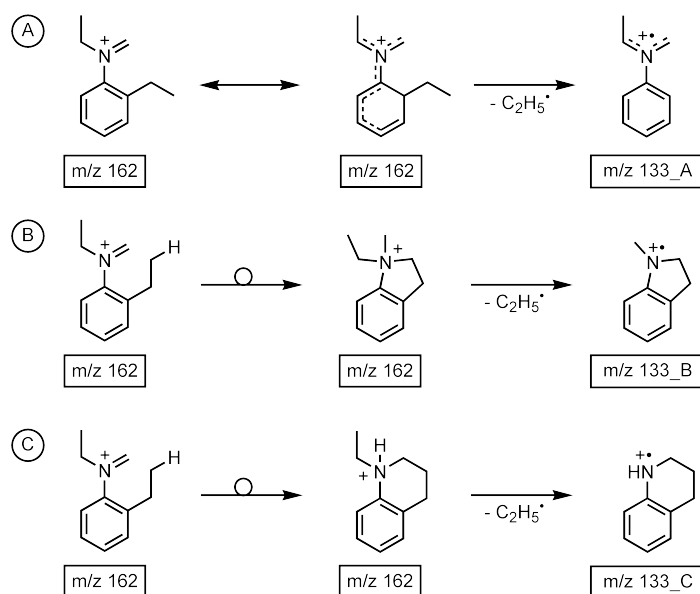


Abbildung 5.21: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den Ethylradikalverlust aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins.

gruppe am Stickstoffatom, die beide über radikalische Bindungsbrüche abgespalten werden könnten. Alternativ ist eine Wasserstoffübertragung mit gleichzeitiger Ringbildung über die Methylengruppe möglich, sodass ein stickstoffhaltiger Sechsring am aromatischen System entsteht (Mechanismus C). In beiden Fällen ist die Wasserstoffübertragung der anspruchsvollste Schritt. Die anschließende Ringbildung über Radikalrekombination verläuft spontan. Eine solche Umlagerungsreaktion ist für das Diethyl-*o*-toluidin nicht möglich. Bei einer Übertragung eines Wasserstoffatoms der Ringmethylgruppe auf die Diethylaminoseitengruppe entsteht eine durchkonjugierte Struktur, bei der kein diradikalisches Intermediat gebildet wird. Eine ähnliche Reaktion findet beim Diethyl-*o*-ethylanilin statt, wenn ein Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe der Ringethylgruppe auf die *N*-Methylengruppe übertragen wird. Die Ringbildung beim Diethyl-*o*-ethylanilin ist nur möglich, wenn ein Wasserstoffatom der terminalen Methylgruppe übertragen wird, da ein an dieser Stelle entstehendes Radikal nicht über das aromatische System delokalisiert werden und es daher zur Ringbildung kommen kann.

Eine Unterscheidung der beiden möglichen Fragmente m/z 133_B und m/z 133_C ist aus den experimentellen Daten nicht möglich. Einen Hinweis können die Frag-

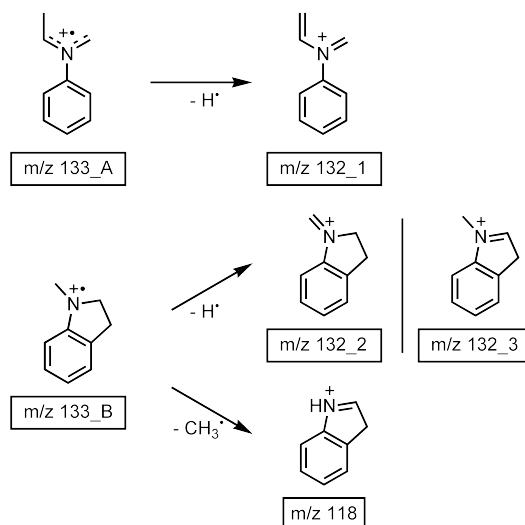


Abbildung 5.22: Mögliche Fragmentierungsreaktionen ausgehend vom m/z 133-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins.

mentierungsprodukte des m/z 133-Ions liefern. Im MIKE-Spektrum dieses Fragments finden sich Verluste eines Wasserstoff- und eines Methylradikals. Aus dem m/z 133_A-Fragment, das durch den Verlust der Ringethylgruppe entsteht, kann kein Methylradikal abgespalten werden. Es wird nur über einen Wasserstoffverlust ein stabiles Fragment erhalten (Abbildung 5.22, oben). Der Methylradikalverlust stammt aus dem m/z 133-Fragment, das durch den Verlust der *N*-Ethylkette entsteht. Ein Methylverlust ist aus dem m/z 133_B-Fragment deutlich wahrscheinlicher, da dieses Fragment eine *N*-Methylgruppe besitzt, die abgespalten werden kann (Abbildung 5.22, unten). Dafür muss ein Wasserstoffatom der benachbarten CH_2 -Gruppe auf das Stickstoffatom übertragen werden, sodass eine Doppelbindung ausgebildet werden kann. Beim m/z 133_C-Fragments muss der gebildete stickstoffhaltige Sechsering für einen Methylverlust aufgebrochen werden, was energetisch anspruchsvoller als eine einfache Wasserstoffverschiebung ist. Aus dem m/z 133_B-Fragment ist auch der Verlust eines Wasserstoffradikals auf zwei unterschiedlichen Wegen möglich (Abbildung 5.22, Mitte). Dabei kann das Wasserstoffradikal aus der *N*-Methyl- oder der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft des Stickstoffatoms im Fünfring stammen. Ausgehend von den Intensitäten im MIKE-Spektrum des m/z 133-Fragment-Ions ist der Methylradikalverlust der bevorzugte Prozess.

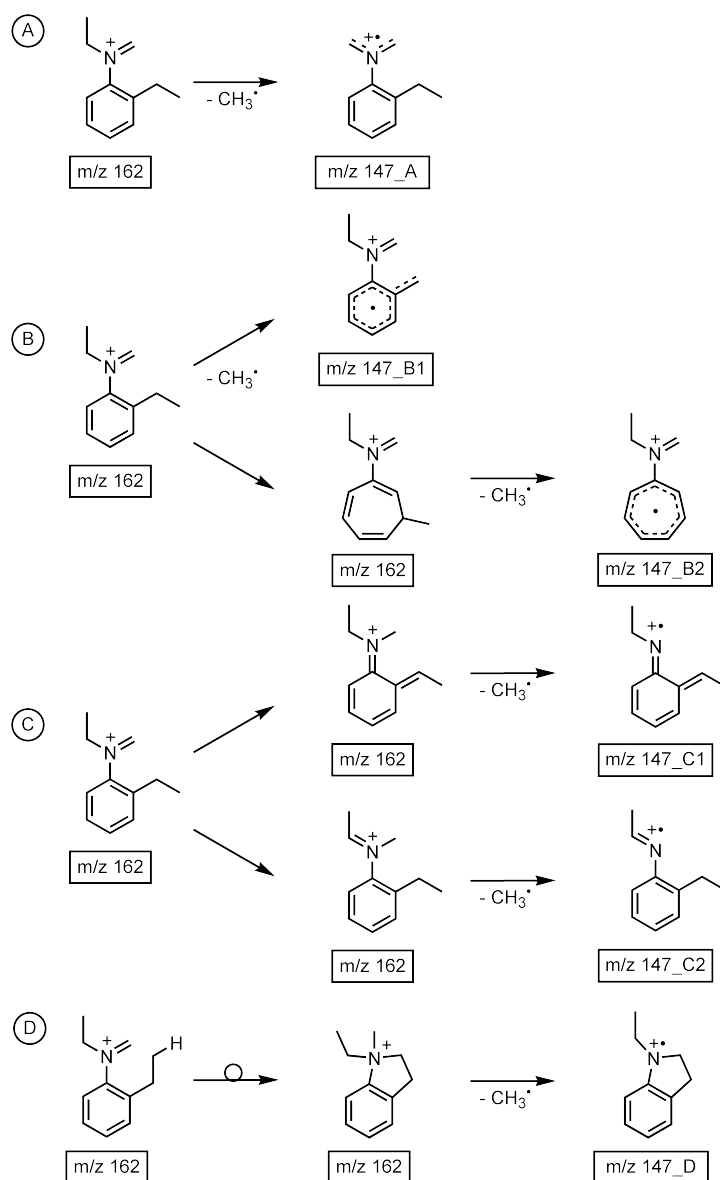


Abbildung 5.23: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den Methylradikalverlust aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins.

Der Verlust eines Methylradikals aus dem m/z 162-Fragment-Ion zeigt ebenfalls einen deutlichen Ortho-Effekt. Dieses Verhalten wurde bereits bei der Fragmentierung der Diethyltoluidine beobachtet. Dort hat die signifikante Intensitätssteigerung ihren Ursprung in einer Wasserstoffverschiebung von der Ringmethyl- auf die *N*-Methylengruppe. Diese Umlagerungsreaktion sollte auch mit einer Ringethyl-

gruppe möglich sein. Ebenfalls werden geringe Anteile der Methylverluste aus der *N*-Ethylkette und der Ringethylgruppe erwartet. Diese sind in Abbildung 5.23 als Mechanismen A, B und C1 gezeigt. Zusätzlich ist eine Abspaltung der Methylengruppe als Methylradikal nach einer 1,3-Wasserstoff-Verschiebung möglich (Mechanismus C2). Im Vergleich zur direkten Wasserstoffübertragung von der ortho-ständigen Gruppe ist die 1,3-Wasserstoff-Verschiebung allerdings gehemmt. Ausgehend von den Ergebnissen zum Ethylradikalverlust muss ein vierter Mechanismus in Betracht gezogen werden, der von dem m/z 162-Ion ausgeht, das über den Ringschluss zwischen Stickstoffatom und Ringethylgruppe entstanden ist (Mechanismus D). Dieses Intermediat kann anstelle eines Ethylradikals auch ein Methylradikal abspalten und ein m/z 147-Fragment bilden.

Aufgrund des Auswaschens der Deuteriummarkierung ist das MIKE-Spektrum des m/z 169-Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*o*-ethylanilins (Abbildung 5.19) nur bedingt geeignet, um Informationen über die ablaufenden Mechanismen zu erhalten. Die Intensität des m/z 157-Signals bei einem Massenverlust von 17 Da ist allerdings gegenüber den anderen Fragmentensignalen der Signalgruppe deutlich erhöht, was für das bevorzugte Ablaufen von Mechanismen spricht, die zum Verlust eines CHD_2 -Radikals führen. Dabei handelt es sich um die Mechanismen, die Wasserstoffverschiebungen von der Ringethyl- auf die Methylengruppe beinhalten (Mechanismen C1 und D). Über das MIKE-Spektrum des m/z 165-Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2- d_6 -*o*-ethylanilins (Abbildung 5.20) lässt sich Mechanismus A ausschließen, da nur der Verlust eines unmarkierten Methylradikals (15 Da) beobachtet wird. Da der Methylverlust aus der Ringethylgruppe beim Diethyl-*p*-ethylanilin kinetisch eindeutig dem Verlust aus der *N*-Ethylkette nachgeordnet war, kann davon ausgegangen werden, dass die Beteiligung von Mechanismen B auch für das Diethyl-*o*-ethylanilin von untergeordneter Bedeutung ist. Der größte Teil der möglichen Mechanismen läuft über vorgelagerte Wasserstoffverschiebungen ab. Daher kann über eine Deuteriummarkierung keine definitive Aussage zu den Mechanismen getroffen werden. Hierfür wäre eine Markierung der Kohlenstoffatome notwendig.

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen werden die Hauptfragmentierungswege zum Verlust eines Methylradikals über die Mechanismen C1 und D ablaufen. Das MIKE-Spektrum des m/z 147-Fragment-Ions, das durch den Methylradikalverlust aus dem m/z 162-Vorläufer entsteht, zeigt neben den Verlusten von einem Wasserstoffradikal und einem Methylradikal zwei weitere Fragmente, die dem Verlust von

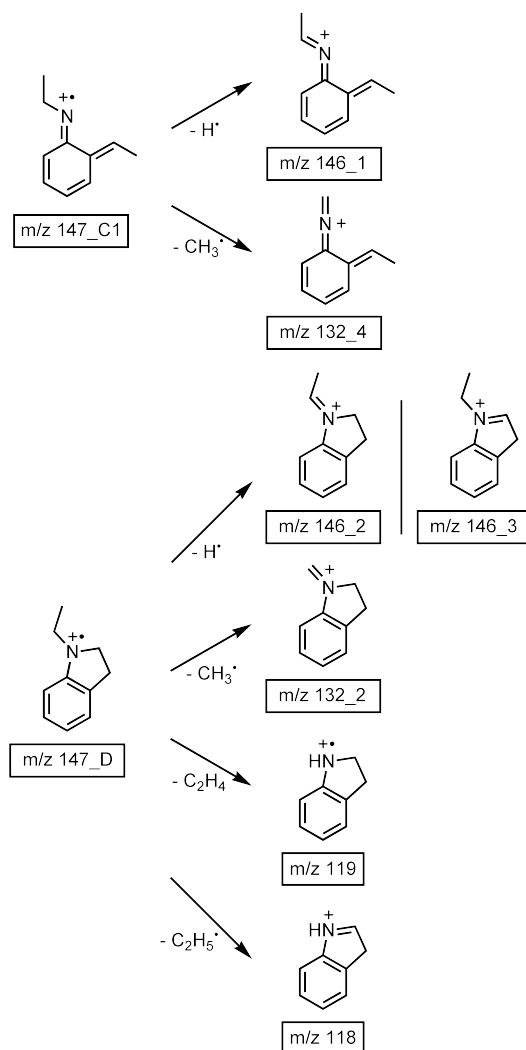


Abbildung 5.24: Mögliche Fragmentierungsreaktionen ausgehend vom m/z 147-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins.

Ethen und einem Ethylradikal zugeordnet werden können. Diese beiden Fragmente konnten beim Diethyl-*o*-toluidin nicht beobachtet werden. Auch das Intensitätsverhältnis des Wasserstoff- und Methylverlusts ist stärker zum Methylradikalverlust verschoben als beim Diethyl-*o*-toluidin. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass eine zusätzliche Struktur bei der Bildung des m/z 147-Fragments des Diethyl-*o*-ethylanilins entsteht, die zu den Fragmentensignalen bei Massenverlusten von 28 Da und 29 Da führt und einen zusätzlichen Fragmentierungsweg für den Methylradikalverlust liefert. In Abbildung 5.24 sind die möglichen Fragmentierungsreaktionen für

die wahrscheinlichsten Vorläuferstrukturen C1 und D des m/z 147-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-ethylanilins gezeigt. Ausgehend vom m/z 147_C1-Ion ist sowohl der Verlust eines Wasserstoffradikals als auch eines Methylradikals aus der *N*-Ethylkette möglich (Abbildung 5.24, oben). Ein Ethen- oder Ethylradikalverlust kann aus diesem Vorläufer nicht stattfinden. Beim m/z 147_D-Ion sind Fragmentierungsreaktionen, die zu allen vier im Spektrum beobachteten Fragmentensignalen führen, möglich (Abbildung 5.24, unten). Für einen Wasserstoffradikalverlust gibt es, ähnlich wie bei den Fragmentierungen des m/z 133-Ions, zwei unterschiedliche Fragmentierungsreaktionen. Ein Wasserstoffradikal kann aus der *N*-Ethylkette oder der CH₂-Gruppe in Nachbarschaft zum Stickstoffatom im Fünfring abgespalten werden. Die Methyl- und Ethylradikalverluste finden ebenso wie der Ethenverlust aus der *N*-Ethylkette statt. Für die Ethen- und Ethylverluste muss dabei ein Wasserstoff- auf das Stickstoffatom verschoben werden. Bei der Abspaltung von Ethen stammt das Wasserstoffatom aus der endständigen Methylgruppe, beim Ethylradikalverlust aus der benachbarten CH₂-Gruppe des Rings. Ausgehend von der Intensität des m/z 132-Fragments wird Methylradikalverlust für beide Vorläufer bevorzugt sein. Da alle auftretenden Signale im MIKE-Spektrum des m/z 147-Fragment-Ions über die Fünfring-Struktur zu erklären sind, liegt der Verdacht nahe, dass hauptsächlich diese Struktur des m/z 147-Fragment-Ions gebildet wird. Ist dies der Fall, müssen in den stoßaktivierten Spektren Unterschiede zum Diethyl-*o*-toluidin zu erkennen sein. Unter Stoßaktivierung werden vermehrt Kombinationsverluste beobachtet, die Rückschlüsse auf die wahrscheinlichen Fragmentierungswege bereits aus dem Spektrum des [M-"Methyl"]⁺-Vorläufers zulassen.

5.2.3 Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-*o*-ethylanilins

Unter stoßaktivierten Bedingungen tritt aus dem Molekül-Radikalkation nur der Verlust eines Methylradikals aus der Diethylaminoseitengruppe auf (Abbildung B.29 (d) und B.30 (d)). Das aus diesem Verlust entstehende m/z 162-Fragment-Ion zeigt unter Stoßaktivierung eine Vielzahl an Fragmenten. Wie beim Diethyl-*p*-ethylanilin treten im MIKE-Spektrum die Verluste von 15 Da (m/z 147), 28 Da (m/z 134), 29 Da (m/z 133), 30 Da (m/z 132), 43 Da (m/z 119) und 44 Da (m/z 118) auf (Abbildung 5.25). Für die meisten davon zeigt sich ein deutlicher Ortho-Effekt. Mit großer Wahrscheinlichkeit eröffnen sich durch die ortho-ständige Gruppe zusätzliche

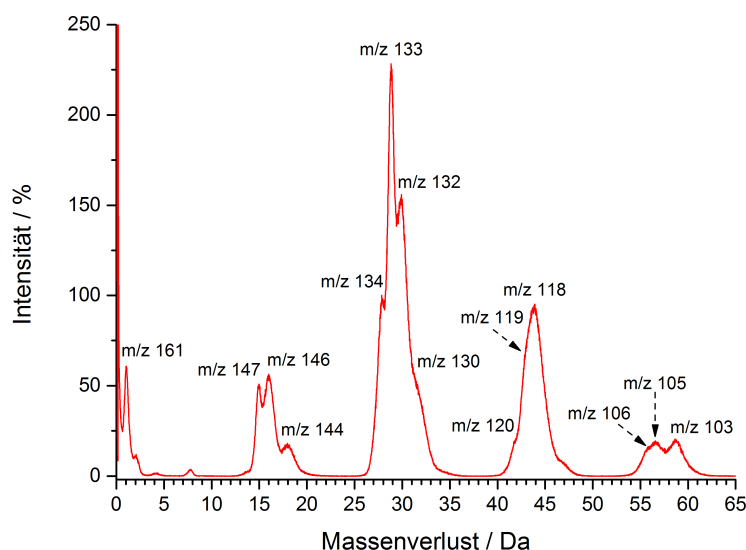


Abbildung 5.25: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-ethylanilins.

Fragmentierungswege. So sind für die Verluste von C_2H_6 (30 Da) und C_3H_8 (44 Da) neben radikalischen auch konzertierte Prozesse möglich, die zum Verlust von Ethan und Propan führen. Beim Verlust von 43 Da (C_3H_7) ist ein konzertierter Prozess nicht möglich. Hier ist ein Kombinationsverlust von Ethen und einem Methylradikal der einzige Fragmentierungsweg, da ein Propylradikal aus dem Vorläufer nicht abgespalten werden kann.

Zusätzlich lassen sich Verluste von 1 Da (m/z 161) und 16 Da (m/z 146) beobachten, die bei der *para*-Verbindung nicht auftreten. Der Verlust eines Wasserstoffradikals ist aufgrund der hohen Wasserstoffmobilität, die schon unter unimolekularen Bedingungen beobachtet wurde, nicht ungewöhnlich. Der Verlust von CH_4 entsteht durch den Ortho-Effekt. Er konnte bei der Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins bereits beobachtet werden (Abbildung 4.45). Hier trat neben einer konzertierten auch eine radikalische Fragmentierungsreaktion auf.

In Abbildung B.31 sind die Intensitäten der einzelnen Fragmentensignale in Abhängigkeit von der zugegebenen Stoßgasmenge aufgetragen. Alle Fragmentensignale zeigen ein Anstieg der Intensität bei zunehmender Stoßaktivierung. Einzig das m/z 147-Signal

verliert leicht bei zunehmender Anzahl an Stößen an Intensität, was ein Hinweis auf radikalische Mechanismen mit diesem Fragment-Ion als Intermediat sein kann.

Die Fragmente im niedrigen m/z -Bereich lassen sich dem Verlust der Diethylaminoseitengruppe zuordnen. Das m/z 105-Fragment entsteht durch den Verlust von Ethylmethylenamin oder dem Kombinationsverlust von Ethen, HCN und H_2 . Durch Abspaltung von Ethylmethylenamin oder Ethylmethylenamin und H_2 kann das m/z 103-Fragment erhalten werden.

Mit vergleichsweise geringer Intensität treten zwei Signale auf, die bei keiner der bisher betrachteten Verbindungen beobachtet werden konnten. Bei einem Massenverlust von 18 Da wird das m/z 144-Fragmentsignal beobachtet. Der Verlust von 18 Da kann sich nur aus der Abspaltung von CH_4 und H_2 zusammensetzen. Ähnliches gilt für den Verlust von 32 Da (m/z 130), bei dem C_2H_6 und H_2 verloren werden. Bei beiden Verlusten handelt es sich um Kombinationsverluste, bei denen die Wasserstoffverluste nach CH_4 - oder C_2H_6 -Verlust durch die große Wasserstoffmobilität bedingt durch die ortho-ständige Ringgruppe hervorgerufen werden. Daher soll auf diese Fragmente im folgenden Unterkapitel nicht weiter eingegangen werden.

5.2.4 Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-o-ethylanilins

Die Verluste von 16 Da, 30 Da, 43 Da und 44 Da treten erst nach Stoßaktivierung aus dem m/z 162-Fragment-Ion in nennenswerter Intensität auf. Für alle Signale wird ein Intensitätsanstieg durch die ortho-ständige Ethylgruppe im Vergleich zur para-substituierten Verbindung beobachtet. Mit Ausnahme des Verlustes von 43 Da können diese Abspaltungen über konzertierte und radikalische Mechanismen erklärt werden. Hinweise auf die ablaufenden Fragmentierungen können über die bei der Fragmentierung freigesetzte kinetische Energie aufgrund der starken Überlagerung der Signale nicht erhalten werden. Im Vergleich zu den Signalen unter unimolekularen Bedingungen wirken die Signale nach Stoßaktivierung verbreitert.

Der Verlust von 16 Da wurde bereits beim Diethyl-o-toluidin beobachtet. Bei dieser Verbindung konnte über Isotopenmarkierungen gezeigt werden, dass ein konzertierter und ein radikalischer Prozess an der Bildung dieses Fragments beteiligt sind. Das MIKE-Spektrum des $[M-18]^+$ -Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -o-ethylanilins zeigt auch unter Stoßbedingungen ein Auswaschen der Deuteriummarkierung, wodurch eine

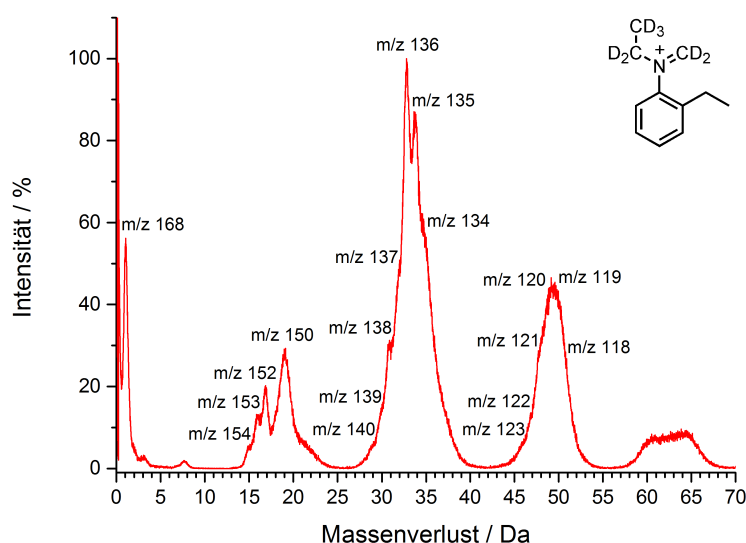


Abbildung 5.26: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 169-Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -*o*-ethylanilins.

genaue Bestimmung der ablaufenden Prozesse erschwert wird (Abbildung 5.26). Bei einem Massenverlust von 19 Da wird das m/z 150-Fragmentsignal beobachtet, das durch den Verlust von CHD_3 oder Kombinationsverlusten von CH_4 und HD oder CH_3D und H_2 entsteht. Aufgrund der beobachteten Intensität wird der Großteil dieses Fragments über Verlust von CHD_3 gebildet werden, da die Intensität des Kombinationsverlustes mit H_2 im Spektrum der unmarkierten Verbindung deutlich geringer als für den Verlust von 16 Da ist. Ein Verlust von CHD_3 kann nur aus der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette und einem Wasserstoffatom der Ringethylgruppe gebildet werden. Da der Verlust der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette unter unimolekularen Bedingungen nicht beobachtet werden konnte, wird der Verlust von CHD_3 konzertiert und nicht radikalisch ablaufen. Das MIKE-Spektrum des $[\text{M}-18]^+$ -Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2- d_6 -*o*-ethylanilins, bei dem nur die endständige Methylgruppe deuteriert vorliegt (Abbildung 5.27) liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass die endständige Methylgruppe mit einem Wasserstoffatom abgespalten wird. Es wird nur der Verlust von 19 Da (m/z 146) beobachtet. Demnach stammt das Kohlenstoffatom, dass beim CH_4 -Verlust abgespalten wird,

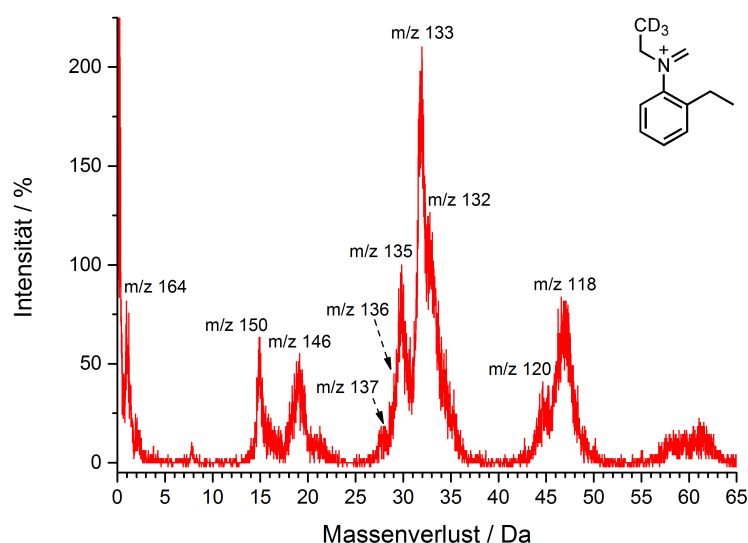


Abbildung 5.27: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 165-Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2d₆-o-ethylanilins.

nur aus der endständigen Methylgruppe der *N*-Ethylkette. Hinweise auf andere Möglichkeiten zum Verlust von CH₄ finden sich nicht.

Es ergeben sich die zwei in Abbildung 5.28 gezeigten Mechanismen zum Verlust von CH₄ aus dem m/z 162-Vorläufer. Bei beiden wird ein Wasserstoffatom der Ringethylgruppe zum konzertierten Verlust von Methan aus der *N*-Ethylkette zur Verfügung gestellt. Das Wasserstoffatom stammt entweder aus der CH₂-Gruppe der Ringethylkette, was zur Bildung ein Fragment-Ions mit einem stickstoffhaltigen Fünfring führt (Abbildung 5.28, oben), oder aus der endständigen Methylgruppe der Ringethylgruppe, was zur Ausbildung eines Sechsrings führt (Abbildung 5.28, unten). Um zwischen diesen beiden Mechanismen zu unterscheiden, müsste eine Teildeuterierung der Wasserstoffatome der Ringethylgruppe durchgeführt werden, bei der entweder die Wasserstoffatome der CH₂- oder der Methylgruppe markiert werden.

Im Gegensatz zum Verlust von CH₄ aus dem Diethyl-o-toluidin findet sich beim Diethyl-o-ethylanilin kein Hinweis auf einen radikalischen Prozess. Auf den Verlust eines Methylradikals aus der Methylenfunktion mit anschließendem Verlust eines Wasserstoffradikals konnte in den Spektren kein Hinweis gefunden werden. Eine

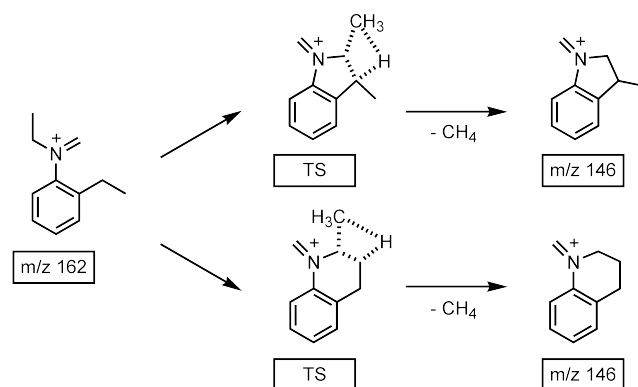


Abbildung 5.28: Mögliche Fragmentierungsreaktionen zum Verlust von CH_4 aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins.

mögliche Erklärung ist die Hemmung des Fragmentierungswegs über die Abspaltung der Methylengruppe als Methylradikal unter unimolekularen Bedingungen durch den zusätzlichen Fragmentierungsweg über die Bildung des Fünfrings. Es findet sich auch kein Hinweis auf einen radikalischen Fragmentierungsweg zum Verlust von CH_4 , der über das Fünfring-Fragment abläuft. Offensichtlich ist die Fragmentierung über den konzertierten Mechanismus gegenüber dem radikalischen Fragmentierungsweg bevorzugt.

Für den Verlust von 30 Da ergeben sich mehrere mögliche Fragmentierungsmechanismen. Dabei sind sowohl der konzertierte Verlust von Ethan als auch zwei unterschiedliche radikalische Fragmentierungsreaktionen über Verluste von zwei Methylradikalen oder eines Ethyl- und eines Wasserstoffradikals möglich. Das MIKE-Spektrum des $[\text{M}-18]^+$ -Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2 d_6 -*o*-ethylanilins zeigt eine Verschiebung des Massenverlustes von 30 Da auf 33 Da (m/z 132) (Abbildung 5.27). Daraus ergibt sich die Beteiligung der endständige Methylgruppe der *N*-Ethylkette an allen Fragmentierungsreaktionen, die zum Verlust von C_2H_6 führen. Das Auswaschen der Deuteriummarkierung beim Diethyl- d_{10} -*o*-ethylanilin lässt keine weitere Einschränkung der möglichen Mechanismen zu. Das Auftreten des m/z 134-Signals bei einem Massenverlust von 35 Da (Abbildung 5.26) spricht für einen Prozess, bei dem die deuterierte *N*-Ethylkette und ein Wasserstoffatom der Ringethylkette abgespalten werden. Zusätzlich ist die Intensität des Signals bei einem Massenverlust von 17 Da (m/z 152) unter Stoßaktivierung deutlich reduziert, was ein Hinweis darauf sein kann, dass dieses radikalische Fragment über einen weiteren Methylradikalverlust

weiterreagiert. Ein Überblick der sich aus den experimentellen Daten ergebenden möglichen Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 30 Da aus dem m/z 162-Fragment-Ion ist in Abbildung 5.29 gegeben. Neben dem konzertierten Verlust von Ethan (Mechanismus A1) sind zwei radikalische Mechanismen über Methylradikalverluste gezeigt. In beiden Fällen kommt es erst zur Wasserstoffübertragung auf die Methylengruppe mit anschließendem radikalischen Bindungsbruch und Abspaltung des zweiten Methylradikals aus der *N*-Ethylkette (Mechanismus A2 und B1). Lediglich die Strukturen des intermediären Radikalkations und das des Fragment-Ions unterscheiden sich. Als vierter Fragmentierungsmechanismus ist der Verlust eines Ethylradikals aus der *N*-Ethylkette über die Bildung des Fünfring-Fragments möglich, das anschließend ein weiteres Wasserstoffradikal verliert (Mechanismus B2). Dabei ist zu beachten, dass aus der *N*-Methylgruppe des m/z 133-Intermediats beim Diethyl- d_{10} -*o*-ethylanilin anstelle eines Wasserstoffradikals auch ein Deuteriumradikal abgespalten werden kann, was zum Verlust von 36 Da führen würde. Eine Zuordnung des entsprechenden Signals in der Flanke der benachbarten Signalgruppe ist möglich.

Aufgrund der Ethylsubstitution am aromatischen System ist ein weiterer konzertierter Fragmentierungsweg möglich. Durch eine Übertragung der endständigen Methylgruppe der Ringethylgruppe auf die terminale Methylgruppe der *N*-Ethylkette kommt es zum Verlust von Ethan und gleichzeitiger Ringbildung über die CH_2 -Gruppen der entstehenden Fragment-Ions (Mechanismus C). Dieser Mechanismus ist analog zum CH_4 -Verlust des Diethyl-*o*-toluidins, bei dem das gleiche Fragment-Ion erhalten wird.

Aufgrund des Auswaschen der Deuteriummarkierung an den Kohlenstoffatomen der CH_2 -Gruppen der Verbindung ist eine Zuordnung von Mechanismen über weitere Wasserstoffmarkierungen nicht sinnvoll. Durch eine Markierung der Kohlenstoffatome kann zumindest eine Eingrenzung der Mechanismen erreicht werden, da nur die Mechanismen A1 und B2 sowie die Mechanismen A2 und B1 dabei identische Fragmente liefern. Eine Unterscheidung der beiden Gruppen untereinander sowie von Mechanismus C ist durch eine solche Markierung möglich. Ausgehend von den gezeigten Ergebnissen kann über den C_2H_6 -Verlust keine eindeutige mechanistische Aussage getroffen werden.

Der Verlust von 43 Da ist aufgrund der Struktur des m/z 162-Fragment-Ions nur über den Verlust von Ethen und eines Methylradikals möglich. Aus dem MIKE-Spektrum des $[M-18]^+$ -Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2- d_6 -*o*-ethylanilins (m/z 132)

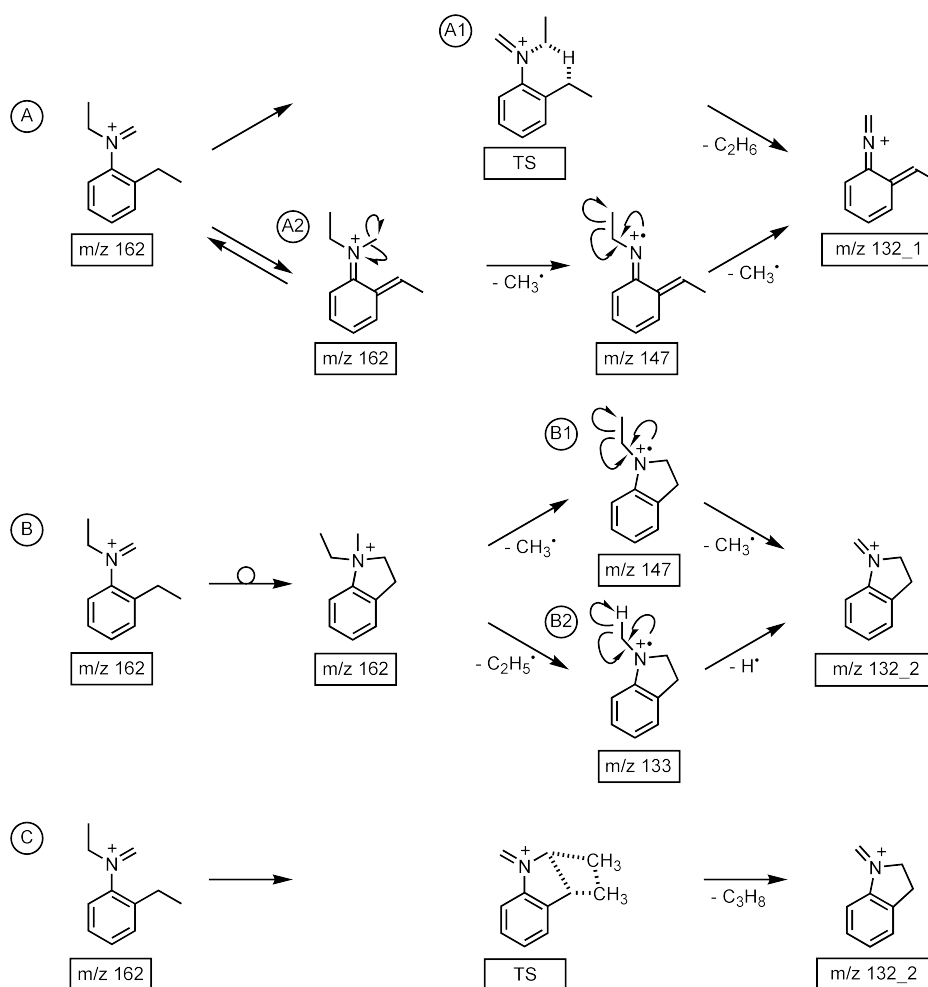


Abbildung 5.29: Mögliche Fragmentierungsreaktionen zum Verlust von C_2H_6 aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins.

(Abbildung 5.27) ergibt sich aus dem Signal bei einem Massenverlust von 45 Da (m/z 120), dass der Ethenverlust aus der *N*-Ethylkette stammt. Ein Deuteriumatom der endständigen Methylgruppe wird auf das Stickstoffatom übertragen, sodass $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ verloren wird. Das konsekutiv abgespaltene Methylradikal muss aus der Ringethylgruppe stammen (Abbildung 5.30). Es ergibt sich hier ein vergleichbarer Mechanismus wie bei der Fragmentierung des Diethyl-*p*-ethylanilins über den Einschub der CH_2 -Gruppe der Ringethylgruppe in das aromatische System und anschließendem Methylverlust aus der Cycloheptatrienstruktur.

Der Verlust von 44 Da aus dem m/z 162-Fragment-Ion kann über vier unterschiedliche Mechanismen ablaufen. Allen Mechanismen ist gemein, dass die end-

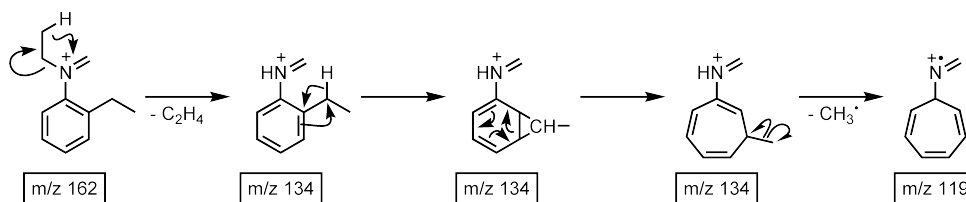


Abbildung 5.30: Mögliche Fragmentierungsreaktion zum Verlust von C₃H₇ aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-o-ethylanilins.

ständige Methylgruppe der *N*-Ethylkette abgespalten wird. Das ergibt sich aus dem MIKE-Spektrum des [M-18]⁺-Fragment-Ions des Diethyl-2,2,2d₆-o-ethylanilins (Abbildung 5.27), in dem ein Fragmentensignal bei einem Massenverlust von 47 Da (m/z 118) beobachtet wird. Dieses Signal tritt nur bei vollständigem Verlust der Deuteriummarkierung auf. Durch die ortho-Substitution ist neben radikalischen Mechanismen auch ein konzertierter Mechanismus zwischen der *N*-Ethylkette und der Ringethylgruppe möglich. Die Konkurrenz zwischen radikalischen und konzertierten Mechanismen beim Verlust von 44 Da aus zwei benachbarten Ethylketten ist bereits aus der Fragmentierung von Farbstoffmolekülen mit Diethylaminoseiten-Gruppe sowohl nach Elektrospray-Ionisation und erneuter Anregung [33] als auch nach Elektronenionisation [72] bekannt. Die C₃H₈-Abspaltung findet aus den beiden *N*-Ethylketten statt. Bei radikalischen Fragmentierungsmechanismen ist die Reihenfolge der Radikalverluste abhängig vom betrachteten System und dem Ort der Protonierung [101]. Ein 44 Da-Verlust aus einer stickstoffgebundenen Ethylkette und einer ortho-ständigen Ringethylgruppe wurde bisher nicht untersucht.

Bei der Fragmentierung des m/z 162-Ions des Diethyl-o-ethylanilins kann aufgrund der Struktur des Vorläufers und der am Stickstoffatom fixierten Ladung nur der gleichzeitige Bindungsbruch zwischen der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in der *N*-Ethylkette und der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in der Ringethylgruppe stattfinden (Abbildung 5.31, oben). Der Verlust der Ringethylgruppe und der endständigen Methylgruppe über einen konzertierten Prozess führt nicht zu einem stabilen Fragment-Ion. Das gleiche gilt für den radikalischen Mechanismus über den Methylverlust aus der Ringethylgruppe mit anschließendem Ethylverlust aus der *N*-Ethylkette. Hierbei ist auch die Reihenfolge, in der diese beiden Radikalverluste auftreten, nicht vertauschbar. Über Isotopenmarkierungsexperimente kann nicht zwischen diesen beiden Mechanismen unterschieden werden. Da das radikalische

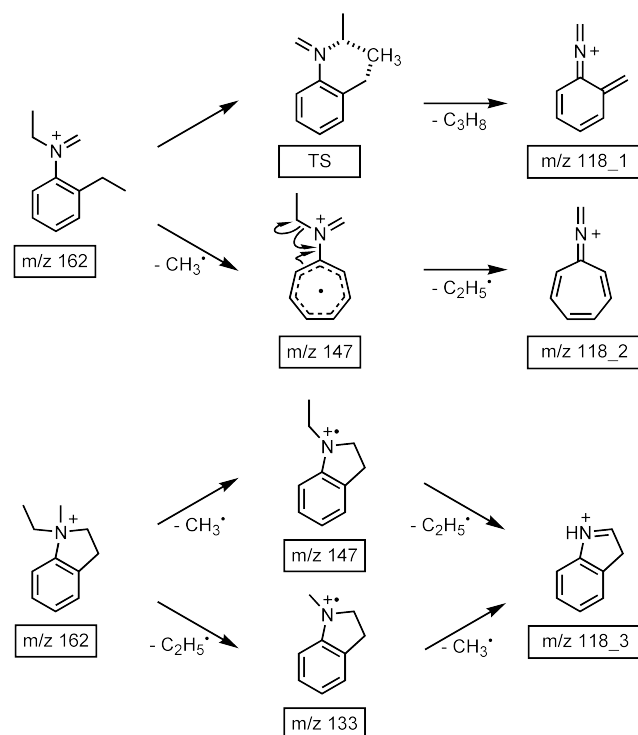


Abbildung 5.31: Mögliche Fragmentierungsreaktionen zum Verlust von C₃H₈ aus dem m/z 162-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-ethylanilins.

Intermediat unter unimolekularen Bedingungen nicht auftritt und eine signifikante Intensitätssteigerung bei ortho-Substitution beobachtet wird, wird ein konzertierter Prozess als wahrscheinlicher angesehen.

Der deutliche Intensitätsgewinn des 44 Da-Verlustes kann auch aus einem radikalischen Mechanismus stammen, der von der Fünfring-Struktur des m/z 162-Ions ausgeht (Abbildung 5.31, unten). Hier sind die Verluste des Ethyl- und des Methylradikals vertauschbar und es ergeben sich zwei mögliche Fragmentierungswege. Aus den Ergebnissen der unimolekularen Fragmentierung der jeweils entstehenden radikalischen Intermediate wird dies bestätigt. Ein Hinweis auf einen Anteil dieser Prozesse zur Bildung des m/z 118-Fragments liefert das stoßaktivierte MIKE-Spektrum des [M-18]⁺-Fragment-Ions des Diethyl-d₁₀-*o*-ethylanilins (Abbildung 5.26). Hier tritt nicht nur eine deutliche Verringerung des m/z 152-Signals auf, das das Intermediat auf dem Fragmentierungsweg über ein Methyl- und ein Ethylradikal ist, sondern auch das m/z 118-Signal, das nur bei vollständigem Verlust der Deuteriummarkierung entstehen kann. Das Auftreten eines solchen Signals konnte bei der deuterierten para-Verbindung nicht beobachtet werden.

Einen Aufschluss darüber, ob der konzertierte Mechanismus oder die radikalischen Fragmentierungsreaktionen aus der Fünfring-Struktur hauptsächlich zur Intensität des 44 Da-Verlustes beitragen, kann nur über eine Isotopenmarkierung der Kohlenstoffatome der Diethylaminoseitengruppe erhalten werden. Dass ein m/z 118-Signal im Spektrum des Diethyl- d_{10} -*o*-ethylanilins beobachtet wird, gibt einen Hinweis darauf, dass der Verlust von 44 Da tatsächlich ein reiner Diethylaminoseitengruppenverlust sein kann.

5.2.5 Zusammenfassung Diethyl-*o*-ethylanilin

Die Fragmentierung des Diethyl-*o*-ethylanilins unterscheidet sich in Bezug auf die auftretenden Fragmente nur geringfügig von der Fragmentierung des Diethyl-*p*-ethylanilins. Allerdings zeigt sich in den Spektren des m/z 162-Fragment-Ions ein deutlicher Ortho-Effekt, der auf die Bildung einer isomeren Struktur des Vorläufers zurückzuführen ist. Dabei wird durch Wasserstoffverschiebung von der endständigen Methylgruppe der Ringethylgruppe auf die *N*-Methylenfunktion und anschließender Bildung einer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ein stickstoffhaltiger Fünfring am aromatischen System gebildet. Aus diesem Vorläufer kann neben einem Methylradikal auch ein Ethylradikal abgespalten werden. Zusätzlich zeigt sich der Verlust von 44 Da nach Stoßaktivierung, der über den Kombinationsverlust von einem Ethyl- und einem Methylradikal als reines Diethylaminoseitengruppenfragment auftreten kann. Außerdem ist ein konzertierter Verlust aus der *N*-Ethylkette und der Ringethylgruppe möglich.

Alle Prozesse, die beim Diethyl-*p*-ethylanilin beobachtet und zugeordnet werden konnten, treten auch beim Diethyl-*o*-ethylanilin auf. Aufgrund des zusätzlichen Fragmentierungskanals zeigt sich eine deutliche Unterordnung dieser Prozesse. Deutlich wird dies am Beispiel des Ethylradikalverlustes. Stammt die Intensität bei der *para*-Verbindung vollständig aus dem Verlust der Ringethylgruppe, so ist dieser Prozess bei der *ortho*-Verbindung zwar zu beobachten, die Abspaltung aus der *N*-Ethylkette ist jedoch deutlich bevorzugt. Ähnliches gilt für den Vergleich mit der Fragmentierung des Diethyl-*o*-toluidins. Nahezu alle dort beobachteten Fragmentierungsreaktionen finden sich beim Diethyl-*o*-ethylanilin als untergeordnete Prozesse in Bezug auf den bevorzugten zusätzlichen Fragmentierungswegs, der beim Diethyl-*o*-toluidin nicht möglich ist.

5.3 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-2,6-diethylanilin

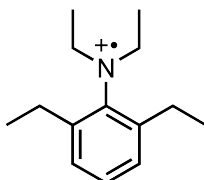


Abbildung 5.32: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-2,6-diethylanilins (m/z 205).

Bei den Diethyltoluidinverbindungen wurde eine Verstärkung des Ortho-Effekts durch eine Disubstitution des aromatischen Systems an beiden ortho-Positionen des Rings beobachtet. Um ein solches Verhalten auch für die Verbindungsklasse der *N,N*-Diethylethylaniline zu untersuchen, wird das *N,N*-Diethyl-2,6-diethylanilin³ verwendet. Die Strukturformel des Molekül-Radikalkations ist in Abbildung 5.32 gezeigt. Aufgrund der zweiten ortho-ständigen Ethylgruppe ist hier die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Verlustes von 44 Da über einen konzertierten Mechanismus aus der *N*-Ethylkette und einer der Ringethylgruppen deutlich erhöht.

5.3.1 Unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-2,6-diethylanilins

Die unimolekulare Fragmentierung des Diethyl-2,6-diethylanilins unterscheidet sich nur geringfügig von der des Diethyl-*o*-ethylanilins. Im MIKE-Spektrum des Molekül-Radikalkations tritt der Verlust eines Methylradikals auf (Abbildung B.32 (a)). Ebenso wie bei allen bisher betrachteten Verbindungen wird dieser Verlust über einen alpha-Bindungsbruch aus einer der *N*-Ethylketten der Diethylaminoseitengruppe stammen.

Das MIKE-Spektrum des durch den Methylradikalverlust entstehenden m/z 190-Fragment-Ions ist in Abbildung 5.33 gezeigt. Das intensivste Signal tritt bei einem Massenverlust von 29 Da (m/z 161) auf. Der Verlust eines Ethylradikals aus der *N*-Ethylkette über Ausbildung eines stickstoffhaltigen Fünfrings am aromatischen

³Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-2,6-diethylanilin bezeichnet.

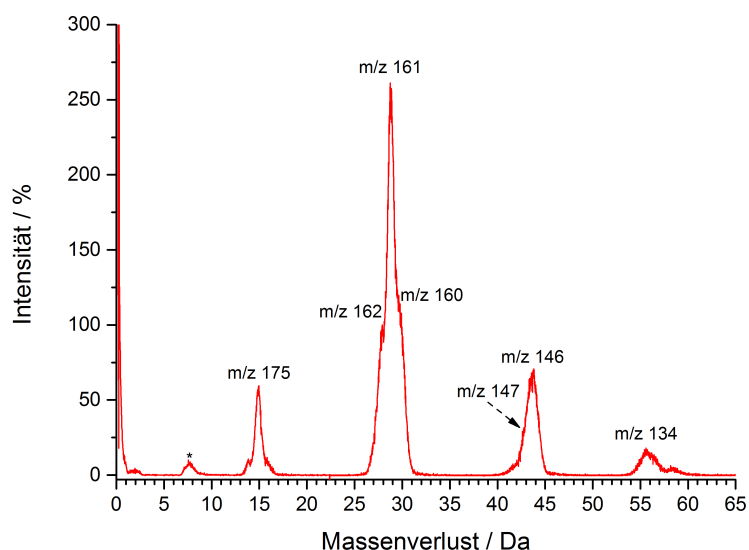


Abbildung 5.33: MIKE-Spektrum des m/z 190-Fragment-Ions des Diethyl-2,6-diethylanilins. *: Artefaktsignal.

System wurde bereits beim Diethyl-*o*-ethylanilin beobachtet. Zusätzlich trat dort mit geringerer Intensität der Verlust der ringständigen Ethylgruppe auf. Aufgrund der Ethylsubstitution an beiden ortho-Positionen des Diethyl-2,6-diethylanilins kann dieser Prozess verstärkt auftreten. Im gleich Maße kann die Bildung des Fünfring-Fragments durch zwei Möglichkeiten zum Ringschluss bevorzugt sein. In den Flanken des m/z 161-Signals finden sich zwei weitere Signale, die aus den Verlusten von 28 Da (m/z 162) und 30 Da (m/z 160) hervorgehen. Der Verlust von Ethen kann dabei sowohl aus der *N*-Ethylkette als auch aus einer der beiden Ringethylgruppen stammen. Das beide Fragmentierungsreaktionen ablaufen, bestätigt das Fragmentensignal bei einem Massenverlust von 56 Da (m/z 134), das über den zweimaligen Verlust von Ethen aus dem m/z 190-Ion gebildet wird.

Der Verlust von 30 Da kann ebenso wie beim Diethyl-*o*-ethylanilin über den konzertierten Verlust von Ethan aus der *N*-Ethylkette oder über radikalische Verluste von entweder zwei Methylradikalen oder einem Ethyl- und einem Wasserstoffradikal stattfinden (Abbildung 5.29). Da der Verlust von C_2H_6 beim Diethyl-*o*-ethylanilin erst unter stoßaktivierten Bedingungen beobachtet werden konnte, muss die zweite Ringethylgruppe zu einer energetischen oder kinetischen Bevorzugung dieser

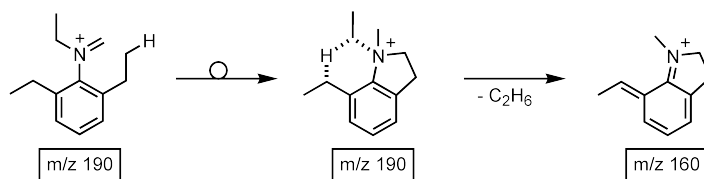


Abbildung 5.34: Möglicher zusätzlicher Fragmentierungsmechanismus zum Verlust von C_2H_6 aus dem m/z 190-Fragment-Ion des Diethyl-2,6-diethylanilins.

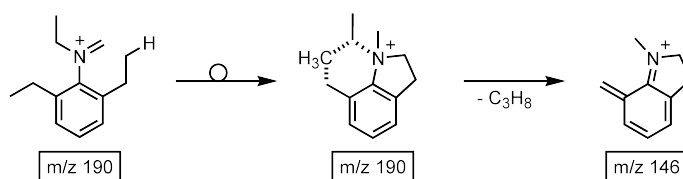


Abbildung 5.35: Möglicher zusätzlicher Fragmentierungsmechanismus zum Verlust von C_3H_8 aus dem m/z 190-Fragment-Ion des Diethyl-2,6-diethylanilins.

Fragmentierungsreaktion führen. Durch die zweite Ringethylgruppe ergibt sich eine weitere Fragmentierungsreaktion, die über einen konzertierten Mechanismus zum Verlust von Ethan führt. Sie ist in Abbildung 5.34 gezeigt. Nach Umlagerung des Vorläufers zur Fünfringstruktur kann ein Wasserstoffatom der zweiten Ringethylgruppe über einen sechsgliedrigen Übergangszustand auf die *N*-Ethylkette übertragen werden, die als Ethan abgespalten wird. Diese Fragmentierung kann nur bei der disubstituierten Verbindung stattfinden und besitzt wahrscheinlich keine sehr hohe Aktivierungsenergie.

Ausgehend von dieser Überlegung ergibt sich auch ein weiterer Fragmentierungsweg, der zum Fragmentensignal bei einem Massenverlust von 44 Da (m/z 146) im MIKE-Spektrum des m/z 190-Fragment-Ions des Diethyl-2,6-diethylanilins (Abbildung 5.33) führt. Dieses Signal konnte beim Diethyl-*o*-ethylanilins ebenfalls erst nach Stoßaktivierung beobachtet werden. Ebenso wie beim 30 Da-Verlust kann hier in einem konzertierten Prozess ausgehend von der umgelagerten Fünfring-Struktur die *N*-Ethylkette und die endständige Methylgruppe der zweiten Ringethylgruppe als Propan abgespalten werden (Abbildung 5.35).

In der Flanke des m/z 146-Fragmentsignals befindet sich bei einem Massenverlust von 43 Da ein weiteres Fragment. Dabei handelt es sich um den formellen Verlust eines C_3H_7 -Radikals, der ausgehend von den möglichen Strukturen des Vorläufers

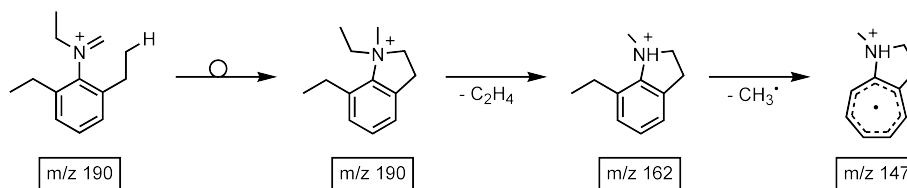


Abbildung 5.36: Möglicher zusätzlicher Fragmentierungsmechanismus zum Verlust von C_3H_7 aus dem m/z 190-Fragment-Ion des Diethyl-2,6-diethylanilins.

nur als Kombinationsverlust von Ethen und einem Methylradikal stattfinden kann. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass die Fragmentierung ausgehend von der umgelagerten Fünfringstruktur stattfindet (Abbildung 5.36).

Das Signal bei einem Massenverlust von 15 Da (m/z 175) im MIKE-Spektrum des m/z 190-Fragment-Ions zeigt keine signifikante Intensitätserhöhung durch die zweite ortho-substituierte Ringethylgruppe. Da für einen Methylradikalverlust kein konzertierter Mechanismus möglich und der Verlust eines Methylradikals aus der Ringethylgruppe ein sehr gehemmter Prozess ist, ist diese Beobachtung erwartet worden. Der Methylradikalverlust wird durch vermehrte Bildung der Fünfring-Struktur des m/z 190-Ions nicht weiter verstärkt. Offenbar sind der Ethylradikalverlust und die bereits besprochenen konzertierten Prozesse deutlich bevorzugt.

5.3.2 Stoßaktivierte Fragmentierung des Diethyl-2,6-diethylanilins

Nach Stoßaktivierung tritt im MIKE-Spektrum des Molekül-Radikalkations des Diethyl-2,6-diethylanilins der Verlust eines Methylradikals als Hauptprozess auf (Abbildung B.32 (b)). Zusätzlich werden durch die Energieübertragung zwei weitere Fragmentierungen hervorgerufen. Es lassen sich zwei nahezu gleich intensive Signale bei Massenverlusten von 1 Da (m/z 204) und 29 Da (m/z 176) beobachten. Der Verlust eines Wasserstoffradikals kann mit sehr geringer Intensität bei den meisten der bisher betrachteten Verbindungen nach Stoßaktivierung beobachtet werden. Da sich bei den markierten Verbindungen keine Verschiebung des Massenverlustes beobachten lässt, wird das Wasserstoffradikal aus der ringständigen Gruppe abgespalten. Im Falle der ortho-ethylsubstituierten Verbindungen ist über den Verlust eines Wasserstoffradikals

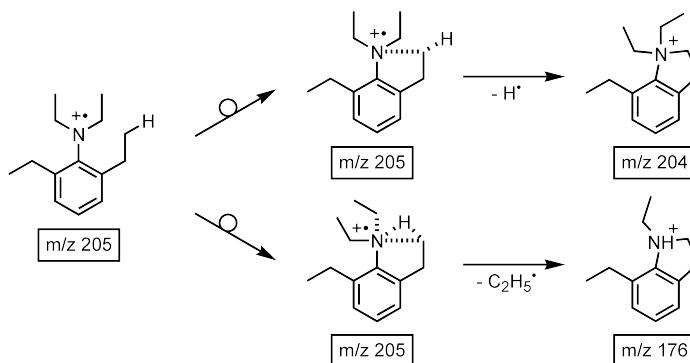


Abbildung 5.37: Mögliche Fragmentierungsmechanismen zum Verlust von 1 Da (oben) und 29 Da (unten) aus dem Molekül-Radikalkation des Diethyl-2,6-diethylanilins.

aus der Ringethylgruppe die Bildung eines Fragmentes mit Fünfring-Struktur möglich (Abbildung 5.37, oben).

Ähnliches gilt für den Verlust eines Ethylradikals aus dem Molekül-Radikalkation. Mit sehr viel geringerer Intensität lässt sich dieses Signal auch beim Diethyl-*o*-ethylanilin erkennen (Abbildung B.29 (d)). Über Deuterierung der Wasserstoffatome der Diethylaminoseitengruppe kann es dort dem Verlust einer der *N*-Ethylketten zugeordnet werden (Abbildung B.30 (d)). Dieser Verlust wird durch den Ortho-Effekt hervorgerufen. Die Bildung eines isomeren Vorläufer-Ions mit einem stickstoffhaltigen Fünfring am aromatischen System führt dazu, dass aus dem Ammonium-Ion eine der *N*-Ethylketten abgespalten wird (Abbildung 5.37, unten).

Aufgrund der geringen Intensitäten des m/z 204- und des m/z 176-Fragments konnten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden. Das stoßaktivierte MIKE-Spektrum des durch den Methylradikalverlust entstehenden m/z 190-Ions ist in Abbildung 5.38 gezeigt. Es lassen sich die gleichen Fragmente wie unter unimolekularen Bedingungen beobachten. Durch die Stoßaktivierung zeigen sich signifikante Intensitätsanstiege für die Verluste eines Ethylradikals (m/z 161), C_2H_6 (m/z 160) und C_3H_8 (m/z 146) relativ zum Verlust von Ethen (m/z 162). Offensichtlich wird durch die zugeführte Energie die innere Energie des Systems in ausreichender Menge angehoben, sodass diese Prozesse bevorzugt ablaufen können. Ebenso wie unter unimolekularen Bedingungen ist der Methylradikalverlust (m/z 175) davon nicht betroffen. Ein Anstieg der Signalintensität dieses Fragments durch Stoßaktivierung wurde bei keiner der betrachteten Verbindungen beobachtet, was die Vermutung

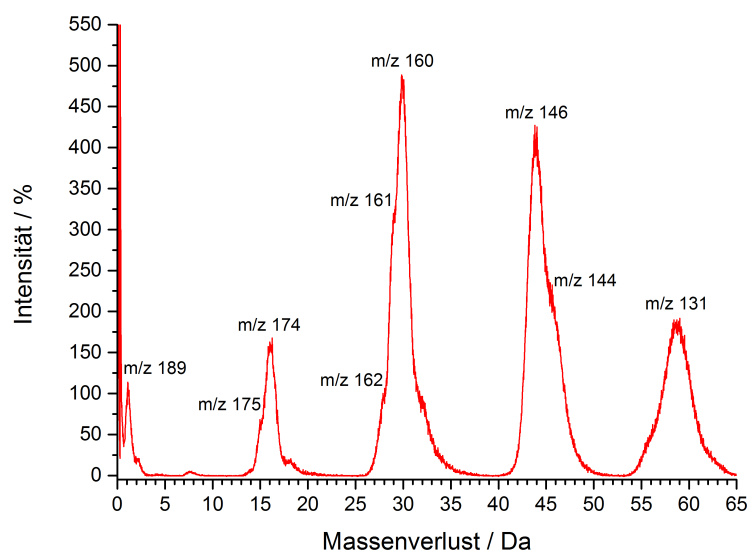


Abbildung 5.38: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 190-Fragment-Ions des Diethyl-2,6-diethylanilins.

unterstützt, dass dieses Fragment ein Intermediat verschiedener radikalischer Folge-reaktionen ist.

Erst unter Stoßaktivierung treten aus dem m/z 190-Fragment-Ion des Diethyl-2,6-ethylanilins die Verluste eines Wasserstoffradikals (m/z 189), CH_4 (m/z 174) und Ethylmethylenamin und H_2 (m/z 131) auf. Diese Verluste wurden auch beim Diethyl-o-ethylanilin unter Stoßaktivierung beobachtet und dort besprochen (Kapitel 5.2.4).

Auffällig ist das Auftreten des m/z 144-Signals, das durch den Verlust von 46 Da entsteht. Dieser Verlust ist nur durch eine kombinierte Abspaltung von C_3H_8 und H_2 möglich. Die Abspaltung eines Alkans und H_2 wurde bereits beim Diethyl-o-ethylanilin für CH_4 und C_2H_6 beobachtet. Diese Signale entstehen erst bei einer am Ring substituierten Ethylgruppe. Bei Methylsubstitution am aromatischen System konnten diese Fragmente nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich entstehen diese Fragmente durch einen der Alkanabspaltung nachgeordneten H_2 -Verlust aus der Ringethylkette. Möglich ist auch der H_2 -Verlust aus dem bei vielen Fragmentierungen gebildeten Fünfring. Beim Diethyl-p-ethylanilin konnte der Verlust von H_2 aus dem $[\text{M}-15]^+$ -Fragment-Ion direkt beobachtet werden, Kombinationsverluste mit einer Alkanabspaltung traten dort allerdings nicht auf.

5.3.3 Zusammenfassung Diethyl-2,6-diethylanilin

Bei der Fragmentierung des Diethyl-2,6-diethylanilins treten viele Fragmente unter unimolekularen Bedingungen auf, die bei der einfach substituierten Verbindung erst unter Stoßaktivierung beobachtet werden konnten. Dabei handelt es sich um Fragmente, die aus dem m/z 190-Ion über Umlagerung zur Fünfring-Struktur und anschließenden konzertierten Prozessen mit der zweiten Ringethylgruppe gebildet werden können. Für den Verlust von C_2H_6 und für den Verlust von C_3H_8 entsteht dadurch ein weiterer Fragmentierungsweg.

Unter Stoßaktivierung treten beim Diethyl-2,6-diethylanilin erstmalig weitere Signale neben dem Methylradikalverlust aus dem Molekül-Radikalkation auf. Die Verluste eines Wasserstoff- und eines Ethylradikals müssen durch die zweite Ethylgruppe am aromatischen System hervorgerufen werden, wobei der Verlust der Ethylkette mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer der *N*-Ethylketten der Diethylaminoseitengruppe stammt. In beiden Fällen kann die Fragmentierung über einen Ringschluss der Ringethylgruppe über das Stickstoffatom der Diethylaminoseitengruppe erklärt werden, bei der entweder ein Wasserstoffradikal aus der Ringethylgruppe oder eine der *N*-Ethylketten abgespalten werden.

5.4 Zusammenfassung der Fragmentierung der *N,N*-Diethylethylaniline

Die untersuchten Diethylethylanilinverbindungen zeigen in großen Teilen das gleiche Fragmentierungsverhalten wie die Diethyltoluidine. Mehr Fragmente als das Hauptfragmentierungsprodukt treten erst in den Spektren des jeweiligen $[M-\text{Methyl}]^+$ -Ions auf, das durch den Methylradikalverlust aus einer der Ethylketten der Diethylamino-seitengruppe entsteht. Durch die Ethylsubstitution am aromatischen System führen vergleichbare Fragmentierungsreaktionen zu längerkettigen Verlusten wie eine Ethyl- anstelle einer Methylradikalabspaltung über eine Verdrängungsreaktion vom aromatischen System.

Durch die Verlängerung des Alkylsubstituenten am aromatischen System eröffnet sich für ortho-substituierte Verbindungen ein zusätzlicher Fragmentierungsweg, der unter unimolekularen Bedingungen zu einem deutlichen Ortho-Effekt beim Ethylradikalverlust führt. Der Ringschluss der Ringethylgruppe über das Stickstoffatom führt zur Bildung eines stickstoffhaltigen Fünfrings am aromatischen System. Aus den beiden *N*-Alkylketten kann aus der Fünfring-Struktur sowohl ein Methyl- als auch ein Ethylradikal verloren werden. Eine direkte Bestätigung dieser intermediären Struktur ergibt sich aus den experimentellen Daten nicht. Aus den Spektren isotopenmarkierter Verbindungen und über die konsekutiven Fragmentierungsreaktionen der gebildeten Fragmente werden Hinweise auf eine solche Struktur erhalten.

Unter Stoßaktivierung wird bei dieser Verbindungsklasse der Verlust von 44 Da beobachtet. Zum größten Teil stammt dieser Verlust aus der *N*-Ethylkette und der Ringethylgruppe. Bei der ortho-Verbindung ist neben einem radikalischen auch ein konzertierter Mechanismus möglich. Aus der Fünfring-Struktur ergibt sich zusätzlich noch die Möglichkeit des Gesamtverlustes von 44 Da über ein Ethyl- und ein Methylradikal aus den *N*-Alkylketten, die vor der Umlagerung Bestandteile der Ethylmethyleniminium-Struktur waren. Dazu finden sich Hinweise im Spektrum des deuterierten ortho-Isomers. Der Verlust von C_3H_8 ist demnach als reiner Diethylaminoseitengruppenverlust und als Verlust aus der *N*-Ethylkette und der Ringethylkette möglich.

6 Fragmentierungsreaktionen von *N,N*-Diethylpropylanilinen

Die Fragmentierung der Diethylaminoseitengruppe zeigt sich nicht nur abhängig von der Position, sondern auch von der Länge der substituierten Alkylkette. Um weitere Rückschlüsse auf diesen Einfluss zu ziehen und zusätzliche Erkenntnisse über die Fragmentierungsprozesse der untersuchten Verbindungen zu erhalten, kann die Alkylkette um eine weitere CH₂-Gruppe verlängert werden. Bei Fragmentierungsreaktionen, die sowohl aus der Diethylamino- als auch aus der Ringgruppe stammen, kann eine Verschiebung des Massenverlustes von 14 Da auftreten, die bereits bei Verlängerung der Methyl- zur Ethylringgruppe beobachtet wurden. Dadurch können Hinweise auf allgemein gültige Fragmentierungsprozesse bei der Fragmentierung von *N,N*-Diethylalkylanilinen erhalten werden.

6.1 Untersuchungen zum *N,N*-Diethyl-*o*-propylanilin

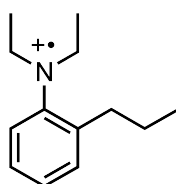


Abbildung 6.1: Struktur des Radikalkations des *N,N*-Diethyl-*o*-propylanilins (m/z 191).

Um den Einfluss einer Ringpropylsubstitution zu betrachten, wurde das *N,N*-Diethyl-*o*-propylanilin¹ untersucht. In Abbildung 6.1 ist die Strukturformel des Radikalkations dieser Verbindung gezeigt. Sie unterscheidet sich vom Diethyl-*o*-ethylanilin

¹Im Folgenden wird diese Verbindung als Diethyl-*o*-propylanilin bezeichnet.

nur in der in ortho-Position am aromatischen Ring substituierten Gruppe, wodurch ähnliche Fragmente erwartet werden. Durch die Länge der ortho-substituierten Propylgruppe sollten verschiedene konzertierte Fragmentierungsreaktionen zwischen den beiden ortho-ständigen Gruppen stattfinden, die in Konkurrenz zu radikalischen Mechanismen stehen.

6.1.1 Unimolekulare Fragmentierung von Diethyl-o-propylanilin

Das MIKE-Spektrum des Molekül-Radikalkations zeigt unabhängig von der Ringsubstitution als vorherrschenden Prozess den Verlust eines Methylradikals, der zur Bildung des m/z 176-Fragments führt (Abbildung B.33). Ausgehend von den Ergebnissen der bisher untersuchten Verbindungen wird dieser Verlust aus einer der beiden Ethylketten der Diethylaminofunktion stammen. Mit sehr geringer Intensität (unter 10 %) wird neben dem Methyl- auch ein Ethylradikalverlust (m/z 162) beobachtet. Ebenso wie bei der Fragmentierung des Diethyl-2,6-diethylanilins wird mit großer Wahrscheinlichkeit eine der beiden *N*-Ethylketten des Diethyl-o-propylanilins nach einer Ringbildung abgespalten. Ein Verlust aus der Ringpropylgruppe ist sehr unwahrscheinlich. Bei den Diethylethylanilinen würde über diese Fragmentierungsreaktion ein Methylradikal abgespalten werden, was durch Deuterierungsexperimente ausgeschlossen werden konnte. Aufgrund der sehr geringen Intensität konnte das m/z 162-Fragment nicht weiter untersucht werden. Daher wird sich im Folgenden auf die Untersuchung der Prozesse beschränkt, die vom m/z 176-Fragment ausgehen.

Das MIKE-Spektrum des m/z 176-Fragment-Ion des Diethyl-o-propylanilins ist in Abbildung 6.2 gezeigt. In diesem Spektrum können Signale bei Massenverlusten von 15 Da (m/z 161), 28 Da (m/z 148) und 29 Da (m/z 147) beobachtet werden. Der vorherrschende Prozess im Spektrum ist der Verlust eines Ethylradikals (29 Da), der relativ zum Ethenverlust (28 Da) sehr intensiv auftritt. Eine Verletzung der *Even-Electron*-Regel [29] wird allem Anschein nach durch Verlängerung der Ringalkylgruppe wahrscheinlicher. Der Methylradikal- (15 Da) und der Ethenverlust (28 Da) treten mit deutlich geringerer Intensität als der Ethylverlust auf. Mit vergleichsweise sehr geringer Intensität wird ein Signal bei einem Massenverlust von 44 Da (m/z 132) beobachtet. Der Verlust von C_3H_8 ist unter unimolekularen Bedingungen sehr unerwartet. Bisher konnten Alkanverluste nur nach Stoßaktivierung oder bei Substitution an beiden ortho-Positionen beobachtet werden. Für einen Verlust von

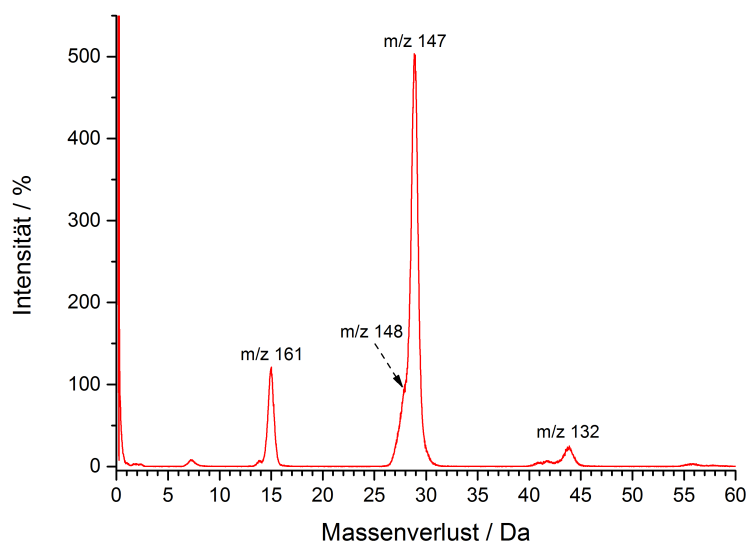


Abbildung 6.2: MIKE-Spektrum des m/z 176-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-propylanilins.

44 Da aus der Ringpropylgruppe muss ausgehend von der Struktur des Vorläufers mindestens eine Wasserstoffverschiebung auf die Ringpropylgruppe stattfinden. Wahrscheinlicher ist allerdings ein konzertierter oder radikalischer Mechanismus, der die Ethylmethylenfunktion mit einbezieht.

In vielen Fällen konnten über eine Untersuchung der auftretenden Fragmente Hinweise auf die Struktur der gebildeten Fragment-Ionen erhalten werden, die zu Rückschlüssen auf die ablaufenden Mechanismen führten. Aus diesem Grund wurden die unimolekularen Zerfallsreaktionen der beiden m/z 161- und m/z 147-Fragment-Ionen untersucht, die durch Methyl- und Ethylradikalverlust aus dem m/z 176-Ion gebildet werden.

Im MIKE-Spektrum des m/z 161-Fragment-Ions können vier Fragmentensignale beobachtet werden (Abbildung 6.3 (a)). Das intensivste Signal findet sich bei einem Massenverlust von 15 Da (m/z 146) und entsteht durch den Verlust eines weiteren Methylradikals. Mit nahezu gleicher Intensität tritt der Verlust eines Ethylradikals bei 29 Da (m/z 132) auf. Die Verluste von einem Wasserstoffradikal (1 Da, m/z 160) und Ethen (28 Da, m/z 133) zeigen eine deutlich geringere Intensität. Diese Signale konnten mit ähnlichen Intensitäten im entsprechenden MIKE-Spektrum des Di-

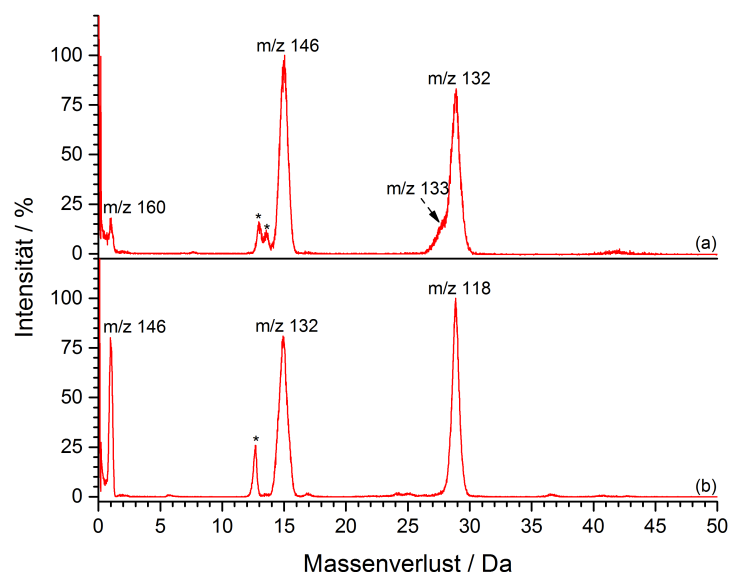


Abbildung 6.3: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-o-propylanilins: (a) m/z 161, (b) m/z 147. *: Artefaktsignale.

ethyl-o-ethylanilins beobachtet werden (Abbildung 5.17 (a)). Offenbar sind die Fragmentierungen, die zur Bildung des radikalischen Fragments nach Methylverlust führen, vergleichbar.

Das MIKE-Spektrum des m/z 147-Fragment-Ions zeigt drei Fragmentensignale bei Massenverlusten von 1 Da (m/z 146), 15 Da (m/z 132) und 29 Da (m/z 118), die sich in ihrer Intensität nur geringfügig unterscheiden (Abbildung 6.3 (b)). Eine leichte Bevorzugung gegenüber den anderen beiden Abspaltungen lässt sich für den Ethylverlust beobachten. Dieses Fragmentensignal ist ein Hinweis auf einen zusätzlichen Fragmentierungskanal des Diethyl-o-propylanilins, da dieser Verlust im entsprechenden Spektrum des Diethyl-o-ethylanilins nicht beobachtet werden konnte ((Abbildung 5.17 (b))).

Insgesamt ergeben sich für das Diethyl-o-propylanilin die in Abbildung 6.4 dargestellten Fragmentierungswege. Sie ähneln dabei sehr den Fragmentierungswegen, die für das Diethyl-o-ethylanilin gefunden wurden (Abbildung 5.18). Auch bei der Fragmentierung des Diethyl-o-propylanilins finden sich hauptsächlich radikalische Abspaltungen. Offensichtlich sind die ablaufenden Fragmentierungsreaktionen zum

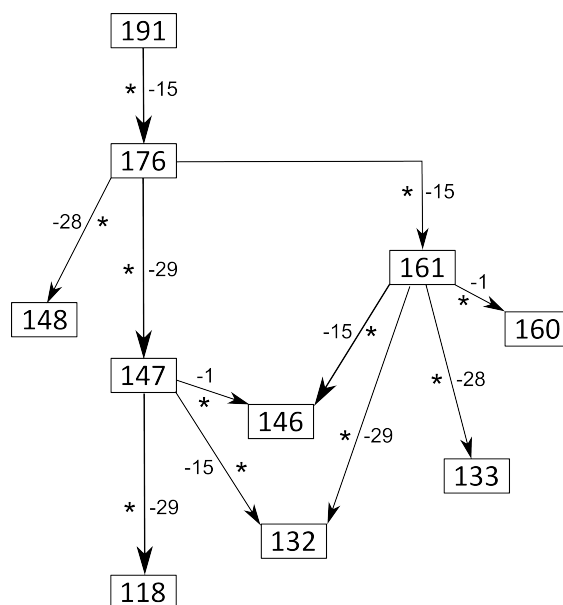


Abbildung 6.4: Unimolekulare Fragmentierungswege des Diethyl-*o*-propylanilins ausgehend vom Molekül-Radikalkation (m/z 191). Unimolekulare Prozesse sind mit einem Stern markiert. Der vorherrschende Prozess des jeweiligen Vorläufer-Ions ist durch eine größere Pfeilspitze gekennzeichnet.

großen Teil unabhängig von der Verlängerung der Ringalkylgruppe. Zusätzlich sind Fragmentierungsreaktionen möglich, die zu einem strukturell unterschiedlichen Fragment mit dem gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnis führen und daher in dieser Darstellung nicht unterschieden werden können. Der einzige bisher nicht beobachtete Prozess ist der Verlust von 29 Da aus dem m/z 147-Ion. Das dabei gebildete m/z 118-Fragment kann sowohl beim Diethyl-*o*-ethylanilin als auch beim Diethyl-*o*-toluidin beobachtet werden. Anstelle der konsekutiven Verluste von einem Methyl- und zwei Ethylradikalen werden bei diesen Verbindungen die Verluste von zwei Methyl- und einem Ethylradikal (Diethyl-*o*-ethylanilin) und drei Methylradikalen (Diethyl-*o*-toluidin) beobachtet. Bei diesem Fragmentierungsweg ist die Ringalkylgruppe von zentraler Bedeutung.

6.1.2 Untersuchungen zu den Mechanismen unimolekularer Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-o-propylanilins

Das Diethyl-o-propylanilin zeigt ein sehr ähnliches Fragmentierungsverhalten wie das Diethyl-o-ethylanilin. Daher wird im Folgenden nur auf die signifikanten Unterschiede eingegangen, die durch Verlust von C_3H_8 (44 Da) aus dem m/z 176-Vorläufer und eines Ethylradikals aus dem m/z 147-Fragment entstehen.

Aufgrund der Normierung der Spektren der $[M-Methyl]^+$ -Ionen auf den Ethenverlust kann die sehr hohe Intensität für die radikalischen Verluste aus dem m/z 176-Vorläufer der Effekt einer geringeren Intensität des Ethenverlustes sein. Bei den Diethylethylanilinen kann ein zusätzlicher Ethenverlust aus der Ringethylgruppe stattfinden, der bei der propylsubstituierten Verbindung nicht auftritt. Der hier stattdessen erwartete Verlust von Propen (42 Da) tritt im MIKE-Spektrum nur in vernachlässigbar kleiner Intensität auf.

Der Hauptanteil der radikalischen Verluste wird wie beim Diethyl-o-ethylanilin aus einer umgelagerten Struktur des m/z 176-Fragment-Ions stattfinden. Aufgrund der Kettenlänge der Ringpropylgruppe können zwei Isomere mit stickstoffhaltigem Ring am aromatischen System gebildet werden. Aus den entstehenden Vorläufer-Ionen kann sowohl ein Methyl- als auch ein Ethylradikal abgespalten werden. Die beiden Umlagerungsmöglichkeiten sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Bei Mechanismus A wird ein Wasserstoffatom der endständigen Methylgruppe der Propylgruppe auf die *N*-Methylengruppe übertragen und ein Sechsring gebildet. Dieser Mechanismus ist analog zur Fünfringbildung beim Diethyl-o-ethylanilin. Alternativ ist die Übertragung eines Wasserstoffatoms von der CH_2 -Gruppe der Ringgruppe möglich. Dadurch entsteht ein Fünfring, der eine weitere Methylgruppe trägt (Mechanismus B). Aus sterischen und energetischen Gründen erscheint Mechanismus A als wahrscheinlicher. Zusätzlich ist bei der über Mechanismus A entstehenden Struktur die Erweiterung des aromatischen Systems durch Bildung eines zweiten durchkonjugierten Rings durch entsprechende Verluste möglich. Die experimentellen Daten lassen keinen Rückschluss auf einen der beiden Umlagerungsmechanismen zu, die Verluste eines Methyl- und eines Ethylradikals sind aus beiden Strukturen möglich.

Durch konsekutiven Verlust dieser beiden Radikale aus einer umgelagerten Ringstruktur des m/z 176-Ions kann der beobachtete Verlust von 44 Da erklärt werden (Abbildung 6.6, Mechanismus A). Dabei ist die Reihenfolge der Radikalverluste

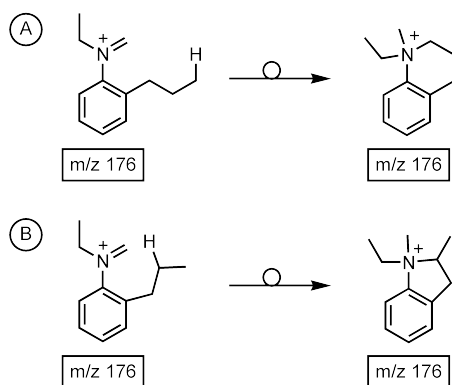


Abbildung 6.5: Mögliche Umlagerungsreaktionen mit Bildung eines stickstoffhaltigen Rings des m/z 176-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-propylanilins.

vertauschbar, in den MIKE-Spektren der jeweiligen radikalischen Intermediate zeigen sich die entsprechenden Verluste des zweiten Fragmentierungsschritts mit großer Intensität. Diese Beobachtung ist kein zwingender Hinweis darauf, dass diese beiden Radikalverluste auch im experimentell zugänglichen Zeitbereich als Kombinationsverlust auftreten können. Bei der Untersuchung des Diethyl-*o*-ethylanilins wurde eine vergleichbare Fragmentierung unter unimolekularen Bedingungen nicht gefunden, nach Stoßaktivierung trat ein entsprechender Kombinationsverlust auf. Eine energetische und kinetische Bevorzugung der isomeren m/z 176-Fragmentstruktur nach Sechsringbildung kann dazu führen, dass bei der propylsubstituierten Verbindung diese Fragmentierungsreaktionen bereits unter unimolekularen Bedingungen stattfinden können.

Neben einem zweistufigen radikalischen Mechanismus ist ein konzertierter Prozess zwischen der *N*-Ethylkette und der Ringpropylgruppe möglich (Abbildung 6.6, Mechanismus B). Durch Übertragung der endständigen Ethylgruppe der Ringpropylgruppe auf die endständige Methylgruppe der *N*-Ethylkette kann Propan abgespalten werden. Das entstehende Fragment bildet einen Fünfring über die bei der Fragmentierung entstehenden Methylengruppen aus. Vergleichbare Mechanismen finden sich beim Diethyl-*o*-toluidin zum Verlust von Methan und beim Diethyl-*o*-ethylanilin zum Verlust von Ethan. Allerdings gilt auch hier die Einschränkung, dass diese Verluste erst unter Stoßaktivierung beobachtet werden konnten.

Der Verlust der Ringpropylgruppe als Propylradikal über eine Verdrängungsreaktion mit anschließendem Verlust eines Wasserstoffradikals ist ebenfalls möglich

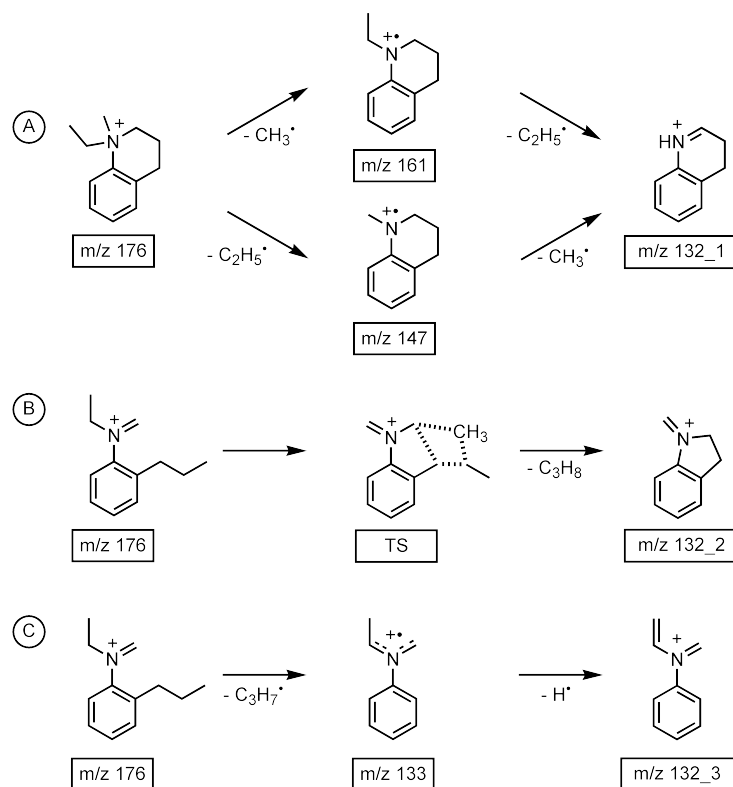


Abbildung 6.6: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den C_3H_8 -Verlust aus dem m/z 176-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-propylanilins.

(Abbildung 6.6, Mechanismus C). Allerdings konnte weder beim Diethyl-*o*-toluidin noch beim Diethyl-*o*-ethylanilin ein solches Verhalten beobachtet werden. Sowohl unter unimolekularen als auch unter stoßaktivierten Bedingungen trat kein Kombinationsverlust aus Ringgruppe und einem Wasserstoffatom der Diethylaminoseitengruppe auf. Somit ist dieser Mechanismus zum Verlust von 44 Da für die propylsubstituierte Verbindung sehr unwahrscheinlich.

Der für diese Fragmentierung bestimmte KER-Wert von 65 ± 5 meV spricht gegen einen konzertierten Mechanismus und für radikalische Prozesse. Damit kann Mechanismus B ausgeschlossen werden. Da das Intermediat von Mechanismus C nicht beobachtet werden kann, ist der Verlust von C_3H_8 als reiner Diethylaminoseitengruppenverlust wahrscheinlich (Mechanismen A). Ohne entsprechende Isotopenmarkierungsexperimente ist eine Bestätigung dieser Vermutung allerdings nicht sicher möglich. Eine Deuteriummarkierung der Diethylaminoseitengruppe ist dabei aufgrund des Auswaschens des Labels mit großer Wahrscheinlichkeit nicht ausrei-

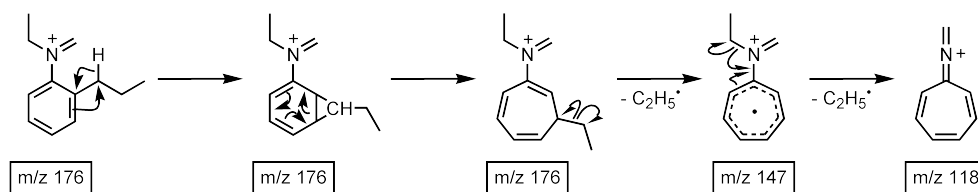


Abbildung 6.7: Mögliche Fragmentierungsreaktion für den Verlust von zwei Ethylradikalen ausgehend vom m/z 176-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-propylanilins.

chend. Eine Unterscheidung zwischen den für den C_3H_8 -Verlust vorgeschlagenen Mechanismen könnte über eine Kohlenstoffmarkierung geschehen.

Unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen konnte aus dem m/z 147-Vorläufer der Verlust eines Ethylradikals beobachtet werden. Ausgehend von den Ergebnissen des Diethyl-*o*-ethylanilins wurde für diesen Vorläufer eine Sechsringstruktur mit *N*-Methylgruppe vermutet (Abbildung 6.6, Mechanismus A, unterer Weg). Aus dieser Vorläuferstruktur ist der Verlust eines weiteren Ethylradikals nicht ohne größere Umlagerung möglich. Gegen eine Umlagerungsreaktion spricht der für diese Fragmentierung bestimmte KER-Wert von 48 ± 6 meV, der auf einen einfachen homolytischen Bindungsbruch und nicht auf eine Umlagerung hinweist. Eine mögliche Struktur des m/z 147-Ions, aus der ein weiteres Ethylradikal abgespalten werden kann, ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Dieses Fragment entsteht formell über den radikalischen Bindungsbruch in der Ringpropylgruppe. Energetisch günstiger ist die Verschiebung eines Wasserstoffatoms auf die ipso-Position mit anschließender Bildung eines Norcaradiensystems, dass zu einem Cycloheptatrien erweitert werden kann. Aus dieser Struktur findet die Abspaltung eines Ethylradikals statt. Im entstehende Radikalkation ist das Elektron über den Siebenring delokalisiert. Über einen homolytischen Bruch der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung der *N*-Ethylkette kann ein weiteres Ethylradikal abgespalten werden. Der Verlust eines Methylradikals aus der Ringethylgruppe des Diethyl-*o*-ethylanilins kann unter unimolekularen Bedingungen nicht beobachtet werden. Unter stoßaktivierten Bedingungen zeigt sich allerdings das Folgeprodukt, das über einen vergleichbaren Mechanismus wie der C_4H_{10} -Verlust gebildet werden muss. Möglicherweise ist die Ethylabspaltung aus der Propylgruppe am aromatischen System kinetisch gegenüber einem Methylradikalverlust aus der Ringethylgruppe bevorzugt. In beiden Fällen entsteht das gleiche Fragmentierungs-

produkt, sodass die Stabilität des gebildeten Fragments die ablaufende Reaktion nicht beeinflussen sollte.

6.1.3 Stoßaktivierte Fragmentierung von Diethyl-o-propylanilin

Eine Stoßaktivierung des Molekül-Radikalkationen des Diethyl-o-propylanilins im zweiten feldfreien Raum führt zu den gleichen Fragmentensignalen wie unter unimolekularen Bedingungen (Abbildung B.33). Sogar das Intensitätsverhältnis der beiden Fragmente ist unverändert. Hauptprozess bleibt der Verlust eines Methylradikals, mit deutlich geringerer Intensität wird der Verlust eines Ethylradikals beobachtet.

Das m/z 176-Fragment, das durch den Methylradikalverlust entsteht, zeigt dagegen nach Stoßaktivierung deutlich mehr Fragmente als unter unimolekularen Bedingungen. Das MIKE-Spektrum dieses Vorläufers ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Vorherrschender Prozess ist wie unter unimolekularen Bedingungen der Verlust eines Ethylradikals (m/z 147). Neben diesem radikalischen Verlust treten noch zwei weitere Radikalabspaltungen von einem Methyl- (m/z 161) und einem Wasserstoffradikal (m/z 175) auf. Dabei konnte der Wasserstoffverlust unter unimolekularen Bedingungen nicht beobachtet werden. Er wird durch die erhöhte Wasserstoffmobilität hervorgerufen.

Der Verlust von Ethen (m/z 148) findet sich auch bei der stoßaktivierten Fragmentierung des Diethyl-o-propylanilins nur als untergeordneter Prozess. Durch die längere Alkylkette am aromatischen System verliert der reine Diethylaminoseitengruppenverlust gegenüber den Verlusten über konzertierte und radikalische Prozesse aus beiden Gruppen an Bedeutung. Drei der vier beobachteten Alkanverluste zeigen eine höhere Intensität als der Ethenverlust. Einzig der Verlust von 16 Da (m/z 160), der über die Abspaltung von CH_4 entsteht, tritt mit deutlich geringerer Intensität auf. Der Verlust von 30 Da (m/z 146) kann der Abspaltung von C_2H_6 zugeordnet werden. Das m/z 132-Fragment, das durch den Verlust von 44 Da gebildet wird, zeigt die zweithöchste Intensität im Spektrum. Offensichtlich wird der Verlust von C_3H_8 durch Verlängerung der Alkylkette am aromatischen System stärker bevorzugt. Einen ersten Hinweis darauf konnte bereits bei der unimolekularen Fragmentierung des m/z 176-Vorläufers gewonnen werden, da dort dieses Fragment, wenn auch mit bedeutend geringerer Intensität, ebenfalls beobachtet werden konnte. Bei einem Massenverlust von 58 Da findet sich das m/z 118-Fragmentsignal. Es entsteht aus dem Verlust von C_4H_{10} . Auch hier finden sich in den unimolekularen Spektren Hinweise

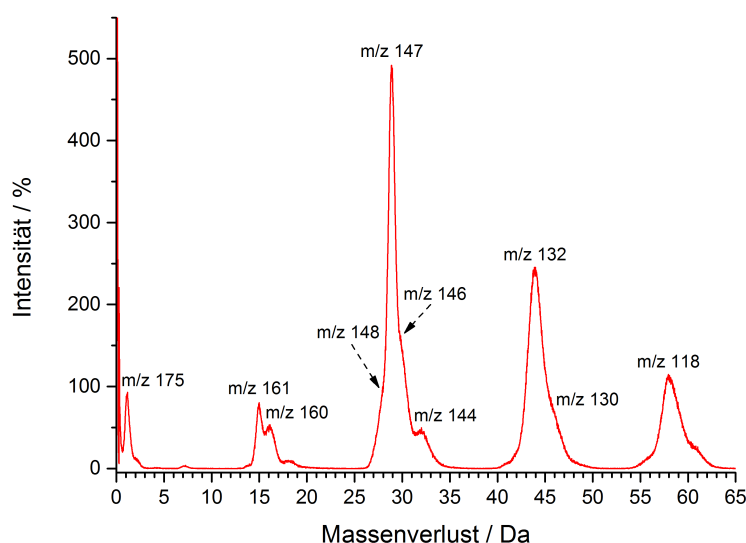


Abbildung 6.8: Stoßaktiviertes MIKE-Spektrum des m/z 176-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-propylanilins.

auf diese Fragmentierung, da dort der sequentielle Verlust von zwei Ethylradikalen aus dem m/z 176-Vorläufer beobachtet werden konnte. Offensichtlich führt die Stoßaktivierung dazu, dass im experimentell zugänglichen Zeitbereich diese konsekutiven Prozesse so schnell ablaufen, dass der Verlust von C_4H_{10} beobachtet werden kann. Zusätzlich ist ein konsekutiver Fragmentierungsmechanismus möglich.

Ebenso wie beim Diethyl-*o*-ethylanilin lassen sich Signale für Kombinationsverluste aus einem Alkan und H_2 beobachten. Dabei sind vor allem die Verluste von C_2H_6 und H_2 (m/z 144) und von C_3H_8 und H_2 (m/z 130) mit nahezu der gleichen Intensität wie der Verlust von CH_4 zu beobachten. Mit deutlich geringerer Intensität lassen sich auch die Verluste von CH_4 und H_2 bei einem Massenverlust von 18 Da und der Verlust von H_2 bei 2 Da erkennen. Offenbar ist die Intensität dieses Kombinationsverlustes abhängig von der Intensität der Alkanabspaltung. Diese Fragmente entstehen mit großer Wahrscheinlichkeit durch Wasserstoffverlust aus der Ringgruppe oder dem durch Umlagerung gebildeten stickstoffhaltigen Ring nach der Alkanabspaltung. Nach dem Verlust von C_3H_8 aus der Sechsringsstruktur kann eine H_2 -Abspaltung zur Aromatisierung dieses Sechsrings führen.

6.1.4 Untersuchungen zu den Mechanismen stoßaktivierter Fragmentierungsreaktionen des Diethyl-*o*-propylanilins

Viele der Fragmentierungsreaktionen der stoßaktivierten Prozesse bei der Fragmentierung des Diethyl-*o*-propylanilins sind aus der Untersuchung der Diethyltoluidine und der Diethylethylaniline bekannt. In diesem Kapitel wird nur auf die beobachteten Alkanabspaltungen ausgehend vom $[M-\text{Methyl}]^+$ -Vorläufer (m/z 176) eingegangen.

Im MIKE-Spektrum des m/z 176-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-propylanilins lässt sich im Vergleich zum Diethyl-*o*-ethylanilin ein deutlich weniger intensives Signal bei einem Massenverlust von 16 Da beobachten. Offensichtlich ist die Fragmentierung untergeordnet im Vergleich zu anderen Fragmentierungsreaktionen. Eine mögliche Erklärung dafür kann im Fragmentierungsmechanismus gefunden werden. Wie in Abbildung 6.9 gezeigt, ist die wahrscheinlichste Fragmentierungsreaktion ein konzertierter Prozess zwischen der *N*-Ethylkette und der Ringpropylgruppe. Ein Wasserstoffatom der endständigen Methylgruppe der Ringgruppe wird auf die endständige Methylgruppe der *N*-Ethylkette übertragen und Methan abgespalten. Es bildet sich dabei im entstehenden Fragment-Ion ein stickstoffhaltiger Siebenring. Die Bildung eines Siebenrings ist weniger günstig als die Bildung eines Sechsrings, der über diesen Mechanismus beim Diethyl-*o*-ethylanilin entsteht. Die alternativ möglichen Fragmentierungswege des Diethyl-*o*-propylanilins sind dagegen energetisch und kinetisch bevorzugt, was die verringerte Intensität des CH_4 -Verlustes erklärt.

Der Verlust von 16 Da kann auch über radikalische Mechanismen ablaufen. Eine Möglichkeit ist die Abspaltung der *N*-Methylengruppe nach Wasserstoffübertragung als Methylradikal und ein Wasserstoffradikal aus der *N*-Ethylkette. Beim Diethyl-*o*-toluidin konnte ein solcher Mechanismus über Kohlenstoffmarkierungen eindeutig bestätigt werden, bei der Fragmentierung des Diethyl-*o*-ethylanilins wurde kein Hinweis auf einen solchen Mechanismus gefunden, da hier die Übertragung eines

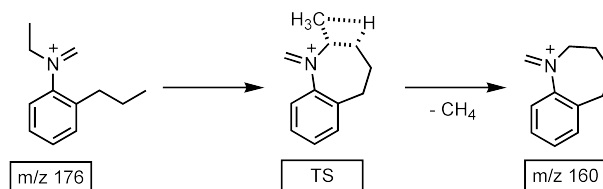


Abbildung 6.9: Möglicher Fragmentierungsmechanismus für den CH_4 -Verlust aus dem m/z 176-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-propylanilins.

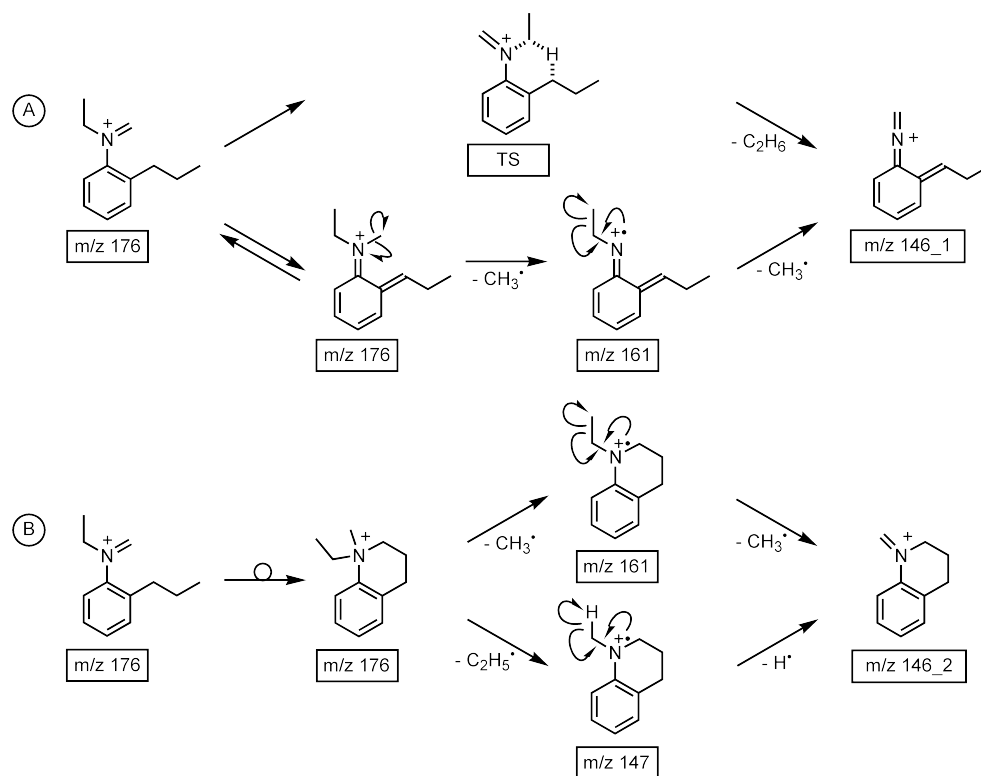


Abbildung 6.10: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den C_2H_6 -Verlust aus dem m/z 176-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-propylanilins.

Wasserstoffatome von der Ring- auf die Methylengruppe unwahrscheinlicher ist. Eine weitere Möglichkeit ist der Verlust eines Methylradikals und eines Wasserstoffradikals als konsekutive Prozesse aus der Sechsringstruktur nach Umlagerung des Vorläufers. Auch hierfür fand sich beim Diethyl-*o*-ethylanilin aus der dort vermuteten Fünfring-Struktur kein Hinweis. Daher wird davon ausgegangen, dass die radikalischen Mechanismen zur Bildung des CH_4 -Verlustes beim Diethyl-*o*-propylanilin ebenfalls eine untergeordnete Bedeutung gegenüber dem konzertierten Prozess besitzen.

Für den Verlust von C_2H_6 aus dem m/z 176-Fragment-Ion sind grundsätzlich die gleichen Fragmentierungsmechanismen wie beim Diethyl-*o*-ethylanilin möglich. Sie sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Aufgrund der verlängerten Ringalkylgruppe erscheinen sowohl der konzertierte als auch der radikalische Mechanismus, die von einer Beteiligung der ringständigen CH_2 -Gruppe der Propylkette ausgehen, sterisch sehr anspruchsvoll (Mechanismen A). Wahrscheinlicher sind die Mechanismen B,

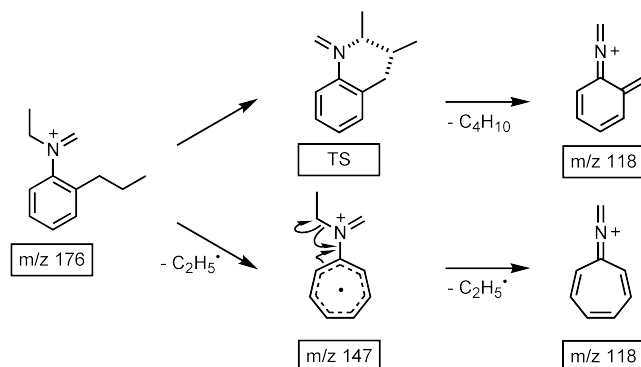


Abbildung 6.11: Mögliche Fragmentierungsmechanismen für den C_4H_{10} -Verlust aus dem m/z 176-Fragment-Ion des Diethyl-*o*-propylanilins.

die ausgehend von der umgelagerten Sechsringstruktur zu einem Verlust von zwei Methylradikalen oder einem Ethyl- und einem Wasserstoffradikal führen.

Der Verlust von 44 Da aus dem m/z 176-Vorläufer wurde in Kapitel 6.1.2 bereits ausführlich besprochen. Die signifikante Intensitätssteigerung nach Stoßaktivierung wird mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem konzertierten Prozess stammen, der in Abbildung 6.6 mit Mechanismus B bezeichnet wird. Der für die Fragmentierung zum Verlust von 44 Da mit 238 ± 10 meV bestimmte erhöhte KER-Wert spricht für eine Umlagerungsreaktion bei der Fragmentierung und unterstützt diese Vermutung. Die signifikante Erhöhung der freigesetzten kinetischen Energie im Vergleich zur unimolekularen Fragmentierung (Tabelle A.10) zeigt, dass offensichtlich unterschiedliche Prozesse unter unimolekularen und stoßaktivierten Bedingungen stattfinden. Es ist zu beachten, dass ein schmales Signal durch ein verbreitertes Signal bei einem identischen Massenverlust überlagert sein kann. Somit können radikalische Prozesse auch unter stoßaktivierten Bedingungen nicht ausgeschlossen werden. Stattdessen kann von einer Konkurrenz der beiden unterschiedlichen Mechanismen ausgegangen werden.

Die Bildung des m/z 118-Fragment-Ions konnte bereits unter unimolekularen Bedingungen als sequentieller Verlust von zwei Ethylradikalen beobachtet werden. Das Auftreten dieses Fragments mit hoher Intensität unter stoßaktivierten Bedingungen im MIKE-Spektrum des m/z 176-Vorläufer-Ions kann neben dem konsekutiven Verlust der zwei Ethylradikale auch für einen konzertierten Mechanismus zwischen der Ringpropylgruppe und der *N*-Ethylkette sprechen. Die beiden möglichen Mechanismen sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Der konzertierte Mechanismus verläuft über

einen sechsgliedrigen Übergangszustand. Dabei wird die endständige Ethylgruppe der Ringpropylgruppe auf die *N*-Ethylkette übertragen und Butan abgespalten. Der radikalische Mechanismus wurde bereits in Kapitel 6.1.2 besprochen. Der Verlust des Ethylradikals aus der Ringpropylgruppe nach Ringerweiterung zu einem Cycloheptatrien führt zum Verlust der *N*-Ethylkette als Ethylradikal, sodass formell ebenfalls C_4H_{10} abgespalten wird. Auch hier lässt sich eine Verbreiterung des Signals im MIKE-Spektrum beobachten. Der KER-Wert für diese Fragmentierung beträgt 273 ± 10 meV und spricht für den konzertierten Fragmentierungsmechanismus.

6.1.5 Zusammenfassung Diethyl-*o*-propylanilin

Die Fragmentierung des Diethyl-*o*-propylanilins ist in großen Teilen vergleichbar mit der Fragmentierung des Diethyl-*o*-ethylanilins. Die in den MIKE-Spektren beobachteten Unterschiede, sowohl was die Intensitäten der einzelnen Fragmente als auch das Auftreten neuer Fragmente betrifft, lassen sich durch die verlängerte Ringalkylgruppe erklären.

Der über einen konzertierten Mechanismus aus der Ringgruppe und der *N*-Ethylkette entstehende Alkanverlust verschiebt sich von 44 Da (C_3H_8) auf 58 Da (C_4H_{10}). Hinweise darauf finden sich bereits in den unimolekularen Spektren, bei denen dieser Verlust als sequentieller radikalischer Verlust beobachtet werden kann.

Einzig der Verlust von C_3H_8 unter unimolekularen Bedingungen lässt sich nicht aus der Verlängerung der Alkylkette am aromatischen System erklären. Zwar ergeben sich mehrere mögliche Fragmentierungsreaktionen, die zu diesem Verlust führen können, allerdings handelt es sich bei allen um Fragmentierungswege, die unter unimolekularen Bedingungen nicht zugänglich sein sollten. Eine mögliche Erklärung kann eine verringerte Aktivierungsenergie oder eine veränderte Kinetik der Reaktionen durch die Ringpropylgruppe sein.

Unter unimolekularen Bedingungen lassen sich wieder hauptsächlich radikalische Fragmente aus dem $[M-Methyl]^+$ -Vorläufer-Ion beobachten, während nach Stoßaktivierung neben den radikalischen auch viele Fragmente beobachtet werden, die formell aus Alkanverlusten entstehen. Dabei sind in den meisten Fällen konzertierte und radikalische Mechanismen möglich.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Fragmentierungsverhalten der Diethylaminoseitengruppe in Anwesenheit ringständiger Alkylgruppen an einem kleinen aromatischen System untersucht. Beschrieben wurden die Fragmentierungsreaktionen von neun Verbindungen. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der beobachteten Fragmente sowohl von der Substitutionsposition am aromatischen System als auch von der Länge der substituierten Alkylketten. Zusätzlich spielte die innere Energie des betrachteten Systems eine entscheidende Rolle.

Es lassen sich für die untersuchten Verbindungen allgemeine Fragmentierungswege formulieren (Abbildung 7.1). Der Verlust eines Methylradikals aus einer der Ethylketten der Diethylaminoseitengruppe des Molekül-Radikalkations besitzt keine konkurrierende Reaktion. Der Abbau der daraus entstehenden Ethylmethyleniminiumgruppe läuft über neutrale Verluste ab. Eine Verletzung der *Even-Electron*-Regel [29] über radikalische Verluste aus Ionen mit geradzahligem Elektronensystem tritt erst durch eine Alkylsubstitution am aromatischen System auf. Eine Verlängerung der Ringalkylgruppe führt zu intensiveren Signalen der radikalischen Fragmente und die Abspaltung von Neutralen, die als reine Diethylaminoseitengruppenfragmente auftreten, spielt eine immer untergeordnetere Rolle.

Die Substitutionsposition der Ringalkylgruppe besitzt einen deutlichen Effekt auf die Intensitäten der Radikalverluste. Es lassen sich zwar unabhängig von der Position der Alkylgruppe am aromatischen System die gleichen Fragmente beobachten, jedoch wird ein deutlicher Ortho-Effekt bei den detektierten Intensitäten beobachtet. Dieses Verhalten lässt sich auf zusätzliche Fragmentierungsreaktionen zurückführen, die nur für ortho-substituierte Verbindungen zugänglich sind. Bei Deuterierungsexperimenten an der Diethylaminoseitengruppe kann eine erhöhte Wasserstoffmobilität zwischen der *N*-Methylen- und der Ringalkylgruppe für ortho-substituierte Verbindungen beobachtet werden, die zum Auswaschen der Isotopenmarkierung führt. Bei para-substituierten Verbindungen ist dies nicht der Fall.

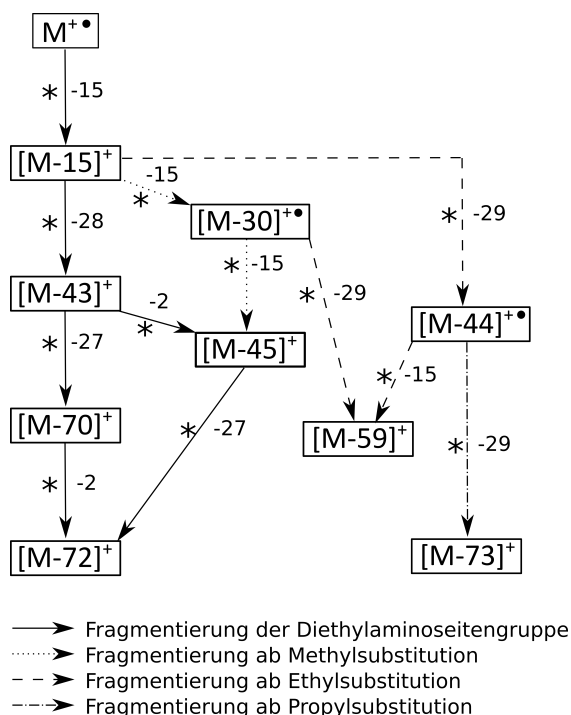


Abbildung 7.1: Allgemeine Fragmentierungswege der untersuchten Diethylaminolinderivate unter unimolekularen Bedingungen. Nach Stoßaktivierung treten die konsekutiven Prozesse ausgehend vom $[M-15]^+$ -Fragment-Ion auch als Kombinationsverluste auf.

In der Literatur finden sich lediglich Beschreibungen für den Ortho-Effekt bei der Fragmentierung von Molekül-Radikalkationen. Ein solcher primärer Ortho-Effekt führt zu einem großen Einfluss auf das Massenspektrum, in dem zusätzliche Fragmentensignale und deutliche Intensitätsanstiege beobachtet werden [15]. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Ortho-Effekt besitzt nicht die Fragmentierung des Molekül-Radikalkations, sondern der Zerfall des $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment-Ions zusätzliche Reaktionskanäle. Ein solcher sekundärer Ortho-Effekt führt zu einer starken Beeinflussung des MIKE-Spektrums dieses Fragment-Ions, aber weder zu zusätzlichen Fragmentensignalen noch zu deutlichen Intensitätsanstiegen im Massenspektrum. Lediglich anhand einer geringen Intensitätserhöhung des $[M-45]^+$ -Fragments für das ortho-Isomer lassen sich Rückschlüsse auf die zusätzlichen Fragmentierungskanäle ziehen. Dabei wird nicht das aus dem $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment-Ions gebildete Fragment, sondern nur das Folgeprodukt der weiteren Fragmentierung beobachtet. Offenbar führt ein sekundärer Ortho-Effekt, der erst von einem Fragment ausgeht, zu einem

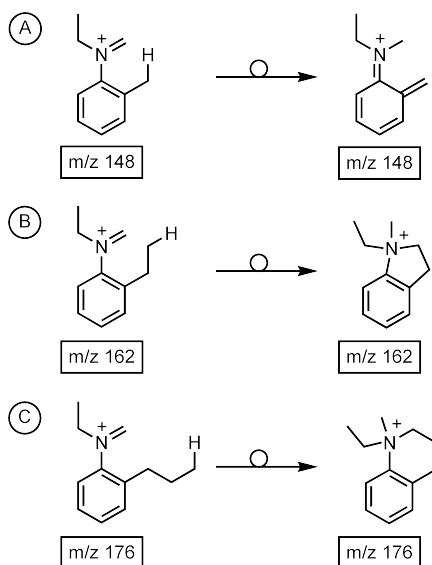


Abbildung 7.2: Umlagerungsreaktionen der $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment-Ionen zu Strukturen, die das Auftreten radikalischer Fragmente in den MIKE-Spektren erklären.

kleineren Einfluss auf das Massenspektrum als ein primärer Ortho-Effekt, bei dem bereits die Fragmentierung des Molekül-Radikalkations betroffen ist.

Die Länge der substituierten Alkylkette am aromatischen System ist bei Übertragung eines Wasserstoffatoms der Ringalkylgruppe auf die *N*-Methylengruppe entscheidend dafür, welche radikalischen Fragmente im MIKE-Spektrum des $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment-Ions beobachtet werden. Bei Methylsubstitution führt die Wasserstoffübertragung zu einem Ethylmethyliminium-Ion, aus dem nur der Verlust eines Methylradikals beobachtet werden kann (Abbildung 7.2, Mechanismus A). Der Verlust eines Ethylradikals aus einer Iminium-Vorläuferstruktur ist nicht möglich [8]. Eine Übertragung des Wasserstoffatoms der endständigen Methylgruppe der Ringethylgruppe führt zu einem Ringschluss über das Stickstoffatom und damit zur Bildung eines Fragments mit einem stickstoffhaltigen Fünfring am aromatischen System (Abbildung 7.2, Mechanismus B). Ähnliches gilt für eine Propylsubstitution, bei der aufgrund der Kettenlänge ein Fragment mit einem Sechsring entsteht (Abbildung 7.2, Mechanismus C). Aus den beiden Ammonium-Ionen mit Ringstrukturen ist neben der Abspaltung eines Methylradikals auch der Verlust eines Ethylradikals möglich [11]. Diese Isomerisierungsreaktionen führen dazu, dass radikalische Prozesse durch eine geringere Aktivierungsenergie und eine erhöhte Ratenkonstante im experi-

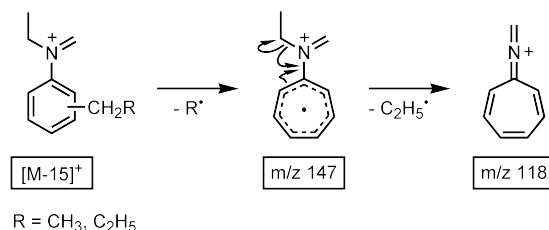


Abbildung 7.3: Allgemeiner radikalischer Fragmentierungsmechanismus für den C₂H₅R-Verlust aus den [M-Methyl]⁺-Fragment-Ionen der Diethylanilinderivate, die mit einer R-CH₂-Gruppe am aromatischen System substituiert sind.

mentell zugänglichen Zeitbereich von 15 μ s ablaufen. Für Fragmentierungsreaktionen, bei denen ein Radikal abgespalten wird, werden Werte für die freigesetzte kinetische Energie von ungefähr 50 meV unabhängig von Substitutionsposition und Alkylkettenlänge bestimmt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktionen muss somit der homolytische Bindungsbruch sein. Alle Wasserstoffverschiebungen und Umlagerungsreaktionen finden unabhängig davon vor der Fragmentierung statt. Semiempirische und kinetische Rechnungen bestätigen dieses Ergebnis zumindest für die Fragmentierungsreaktionen, die aus dem Ortho-Effekt hervorgehen.

Der deutlich ausgeprägte Ortho-Effekt zeigt, dass ein Umwandeln der [M-Methyl]⁺-Ionen in die jeweiligen isomeren ortho-, meta- oder para-Strukturen nicht stattfindet. Die Fragmentierungsreaktionen der Ionen laufen substitutionspositionsselektiv ab, was Isotopenmarkierungsexperimente belegen. Trotzdem kommt es zu Radikalabspaltungen, die über einer Erweiterung des aromatischen Systems zu einem Cycloheptatrien-System stattfinden. Diese Reaktionen führen unabhängig von der ursprünglichen Substitution zu strukturell gleichen Fragment-Ionen (Abbildung 7.3). Diese Fragmentierungswege werden nicht durch den Ortho-Effekt beeinflusst. Zusätzlich zu diesen radikalischen Fragmentierungsreaktionen können nach Stoßaktivierung konzertierte Fragmentierungsmechanismen zwischen der Diethylaminoseitengruppe und der Ringalkylgruppe ablaufen, die zu Alkanverlusten führen. Konzertierte Prozesse sind nur für die ortho-substituierten Verbindungen möglich, sodass in den Spektren dieser Vorläufer deutliche Intensitätsanstiege zu verzeichnen sind. Die bestimmten Werte für die freigesetzte kinetische Energie zeigen eine signifikante Erhöhung auf 200 meV bis 300 meV und bestätigen die Annahme konzertierter Fragmentierungsmechanismen.

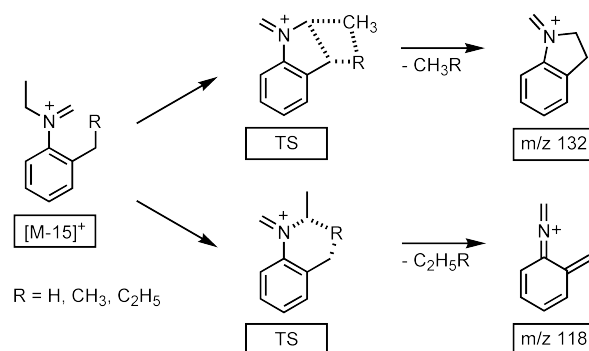


Abbildung 7.4: Allgemeine Fragmentierungsmechanismen für die konzertiert ablaufenden Verluste von CH_3R (oben) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{R}$ (unten) aus den $[M\text{-Methyl}]^+$ -Fragment-Ionen der Diethylanilinderivate, die in ortho-Position mit einer R-CH_2 -Gruppe substituiert sind.

Das Auftreten der Alkanverluste ist abhängig von der Kettenlänge der Ringalkylgruppe. Die Verlängerung der Alkylkette am aromatischen System führt zu vermehrten Verlusten langkettiger Alkane. Bei Methylsubstitution am aromatischen System treten nur Verluste von CH_4 und C_2H_6 auf, bei Ethylsubstitution lässt sich zusätzlich der Verlust von C_3H_8 beobachten. Eine Propylsubstitution führt zum Verlust von C_4H_{10} . Dabei lassen sich zwei mechanistische Muster erkennen. Für Diethylanilinderivate, die in ortho-Position am aromatischen System mit einer CH_2R -Gruppe substituiert sind, werden über konzertierte Mechanismen mit der *N*-Ethylkette der Diethylaminoseitengruppe die Abspaltungen von Alkanen der Zusammensetzung CH_3R und $\text{C}_2\text{H}_5\text{R}$ beobachtet. Am Verlust von CH_3R ist nur die endständige Methylgruppe der *N*-Ethylkette beteiligt. Über einen viergliedrigen Übergangszustand kommt es unabhängig von der ursprünglichen Substitution am aromatischen System zur Bildung des m/z 132-Fragment-Ions, das über einen stickstoffhaltigen Fünfring am aromatischen System stabilisiert ist (Abbildung 7.4, oben). Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand und Beteiligung der gesamten *N*-Ethylkette der Diethylaminoseitengruppe wird $\text{C}_2\text{H}_5\text{R}$ abgespalten. Dabei entsteht unabhängig von der Länge der Ringalkylgruppe das m/z 118-Fragment (Abbildung 7.4, unten).

Über diese Fragmentierungsmechanismen werden beim Diethyl-*o*-toluidin die Verluste von Methan (CH_4) und Ethan (C_2H_6) erhalten. Kohlenstoffmarkierungen und semiempirische Rechnungen zeigen, dass in beiden Fällen ein Gleichgewicht der konzertierten und radikalischen Mechanismen besteht. Die Abspaltungen von

zwei Methylradikalen sind gegenüber dem konzertierten Verlust von Ethan kinetisch gehemmt. Im experimentell zugänglichen Zeitbereich ist die Isomerisierung gemäß Mechanismus A in Abbildung 7.2 jedoch deutlich gegenüber den Fragmentierungsreaktionen bevorzugt. Somit kommt es unter unimolekularen Bedingungen zur Umlagerung des Vorläufers zu einer Struktur, aus der ein Ethanverlust nicht mehr möglich ist. Gleiches gilt auch für den C_3H_8 -Verlust aus dem Diethyl-o-ethylanilin und den C_4H_{10} -Verlust aus dem Diethyl-o-propylanilin, bei dem durch die bevorzugte Umlagerung zur Fünf- oder Sechsringstruktur kein konzertierter Prozess unter unimolekularen Bedingungen möglich ist. Erst durch Stoßaktivierung wird die innere Energie der Vorläufer-Ionen so erhöht, dass die konzertierten Fragmentierungswege zugänglich werden.

Der Verlust von CH_4 findet sich unabhängig von der Ringalkylkettenlänge in den stoßaktivierten Spektren der ortho-substituierten Verbindungen. Bei einer Methylsubstitution am aromatischen System treten radikalische und konzertierte Fragmentierungswege auf. Eine Ringethylsubstitution führt lediglich zu einem Methanverlust über einen konzertierten Mechanismus. Die Verlängerung der Ringalkylkette führt offenbar zu einem energetisch und kinetisch günstigeren Übergangszustand des konzertierten Mechanismus, sodass die radikalischen Mechanismen für diese Fragmentierung keine Rolle mehr spielen.

Eine Erhöhung des Substitutionsgrads am aromatischen System durch Einführen von zwei ortho-ständigen Alkylgruppen führt zu einer signifikanten Intensitätserhöhung der Fragmente, die über den Ortho-Effekt gebildet werden. Durch die zweite Ringalkylgruppe entstehen zusätzliche Fragmente aus den $[\text{M-Methyl}]^+$ -Ionen. Eine Dimethylsubstitution führt zum Verlust der Aminofunktion und zur Bildung von alkylsubstituierten Cycloheptatrien- und Cyclooctatetraen-Fragment-Ionen. Durch zwei ortho-ständige Ringethylgruppen kommt es zu konzertierten Alkanverlusten aus der umgelagerten Struktur des $[\text{M-Methyl}]^+$ -Ions. Der deutliche Einfluss eines ortho-Substituenten auf das Fragmentierungsverhalten ist nicht auf Iminium-Ionen beschränkt, die Fragmentierung von Ammonium-Ionen wird auf die gleiche Weise beeinflusst.

Das vorherrschende Auftreten von radikalischen Fragmenten in den unimolekularen und die zusätzliche Bildung kationischer Fragmente in den stoßaktivierten Spektren lässt auf eine Konkurrenz zwischen radikalischen und konzertierten Fragmentierungsmechanismen schließen. Die bestimmten KER-Werte und der ausgeprägte

Ortho-Effekt weisen auf konzertierte Mechanismen hin, während die semiempirischen und kinetischen Rechnungen sowie die unimolekulare Fragmentierung auf radikalische Prozesse hindeuten.

Isotopenmarkierungsexperimente sind ein hilfreiches Mittel, um Fragmentierungs-orte im Ion einzugrenzen und dadurch Aussagen über die ablaufenden Mechanismen zu treffen. Ausgehend von den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen können über weitere Markierungsexperimente zusätzliche Erkenntnisse zu den vorgeschlagenen Mechanismen gewonnen werden. Neben den Markierungen der Diethylaminoseitengruppe und der Ringalkylgruppe über ^{13}C - oder Deuteriumlabel können auch Pseudomarkierungen durch Einführen weiterer funktioneller Gruppen an den Alkylketten eingesetzt werden [102]. Diese Alternative zu Isotopenmarkierungen bietet den Vorteil, dass die Markierung nicht ausgewaschen werden kann. Über Deuteriummarkierung der Wasserstoffatome am aromatischen System sowie der Ringalkylgruppe können weitere Hinweise zu den verdeckten Wasserstoffwanderungen erhalten werden, die einen wesentlichen Beitrag zur Umlagerung der ortho-substituierten Verbindungen vor der Fragmentierung leisten.

Um Aussagen zu Energieabhängigkeiten der unimolekularen Zerfälle zu treffen, können Messungen an einem Massenspektrometer durchgeführt werden, bei denen deutlich kürzere oder längere Flugzeiten bis zum Ort der Fragmentierung erreicht werden. Über diese Art von Experimenten können in Kombination mit Deuteriummarkierungen weitere Erkenntnisse zu Wasserstoffwanderungen erhalten werden.

Als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bietet sich eine Verlängerung der Ringalkylgruppe genauso wie eine Verkürzung oder Verlängerung der *N*-Alkylketten an. Für *N*-Alkylaniline und *N,N*-Dialkylaniline wurden bereits Untersuchungen durchgeführt [78]. Der Einfluss auf das dort gefundene Fragmentierungsverhalten durch eine Ringalkylgruppe ist bisher nicht bekannt. Zusätzlich bietet sich eine Ausweitung des aromatischen Systems der untersuchten Verbindungen an, da bereits vorangegangene Arbeiten einen Einfluss der Molekülgröße auf die ablaufenden Fragmentierungsreaktionen zeigen konnten [13, 72]. Eine Vergrößerung des aromatischen Systems ermöglicht auch die Messung der Verbindungen am ICR-Massenspektrometer, was zusätzlich den Einfluss einer verlängerten Reaktionszeit auf die Fragmentierung liefern kann. Durch Verwendung eines Niedertemperatur-Plasmas als Ionenquelle am ICR-Massenspektrometer [103] können Radikalkationen gebildet werden und

die erhaltenen Daten mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen am ZAB-2F verglichen werden.

Eine Veränderung der Ionenspezies über beispielsweise chemische Ionisation kann das Fragmentierungsverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ebenfalls beeinflussen. Durch Untersuchung der aus protonierten Molekül-Ionen auftretenden Fragmentierungsreaktionen können Vergleiche zu Ergebnissen ähnlicher Verbindungen nach Elektrospray-Ionisation am ICR-Massenspektrometer gezogen werden [14].

Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, *Proceedings of the Royal Society* **1913**, A 89, 1.
- [2] F. W. Aston, A positive-ray spectrograph, *Phil. Mag.* **1919**, 38, 707.
- [3] L. S. Eberlin, I. Norton, A. L. Dill, A. J. Golby, K. L. Ligon, S. Santagata, R. G. Cooks, N. Y. R. Agar, Classifying human brain tumors by lipid imaging with mass spectrometry, *Cancer research* **2012**, 72(3), 645.
- [4] L. S. Eberlin, R. J. Tibshirani, J. Zhang, T. A. Longacre, G. J. Berry, D. B. Bingham, J. A. Norton, R. N. Zare, G. A. Poultsides, Molecular assessment of surgical-resection margins of gastric cancer by mass-spectrometric imaging, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, 111(7), 2436.
- [5] R. Dorfner, T. Ferge, C. Yeretzian, A. Kettrup, R. Zimmermann, Laser mass spectrometry as on-line sensor for industrial process analysis: process control of coffee roasting, *Analytical Chemistry* **2004**, 76(5), 1386.
- [6] P. Seulen, Untersuchungen zur UV-photolytischen Derivatisierung von wassergetragenen Oligosacchariden für die Prozeßchromatographie, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **1992**.
- [7] F. W. McLafferty, F. Tureček, Interpretation von Massenspektren, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [8] R. D. Bowen, The chemistry of $C_nH_{2n+2}N^+$ ions, *Mass Spectrometry Reviews* **1991**, 10(3), 225.
- [9] J. Seibl, Zur Kenntnis der metastabilen Übergänge in Massenspektren organischer Verbindungen, *Helvetica Chimica Acta* **1967**, 50(1), 263.

- [10] M. L. Sigsby, R. J. Day, R. G. Cooks, Fragmentation of even electron ions: protonated amines and esters, *Journal of Mass Spectrometry* **1979**, 14(10), 556.
- [11] A. G. Harrison, Fragmentation reactions of alkylphenylammonium ions, *Journal of mass spectrometry* **1999**, 34(12), 1253.
- [12] J. Peters, J. Grotemeyer, Fragmentation of xanthene dyes by laser activation and collision-induced dissociation on a high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2011**, 25(9), 1169.
- [13] C. Gernert, Zum massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von substituierten Xanthenen, Anilinen und Coumarinen unter PD und Stoßbedingungen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [14] C. Gernert, J. Grotemeyer, Photodissociation at various wavelengths: fragmentation studies of oxazine 170 using nanosecond laser pulses, *European Journal of Mass Spectrometry* **2015**, 21(3), 599.
- [15] Z. Rappoport, The chemistry of anilines, Bd. 169, John Wiley & Sons, **2007**.
- [16] R. G. Cooks, J. H. Benyon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, Metastable Ions, 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [17] R. K. Boyd, C. J. Porter, J. H. Beynon, A new linked scan for reversed geometry mass spectrometers, *Organic Mass Spectrometry* **1981**, 16(11), 490.
- [18] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, Absolute rate theory for isolated systems and the mass spectra of polyatomic molecules, *Proc. Nat. Acad. Sciences* **1952**, 38(8), 667.
- [19] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, Theories of Unimolekular Gas Reactions at Low Pressure, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1617.
- [20] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, Theories of Unimolekular Gas Reactions at Low Pressure II, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 617.

- [21] R. A. Marcus, Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20(3), 359.
- [22] A. J. Dempster, Positive ray analysis of lithium and magnesium, *Phys. Rev.* **1921**, 18(6), 415.
- [23] A. O. Nier, A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements, *Review of Scientific Instruments* **1940**, 11(7), 212.
- [24] O. W. Richardson, On the Negative Radiation from Hot Platinum., University Press, **1901**.
- [25] P. A. Redhead, The birth of electronics: Thermionic emission and vacuum, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1998**, 16(3), 1394.
- [26] S. Meyerson, R. W. Van der Haar, Multiple charged organic ions in mass spectra, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37(10), 2458.
- [27] F. H. Dorman, J. D. Morrison, Double and Triple Ionization in Molecules Induced by Electron Impact, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35(2), 575.
- [28] A. E. Ashcroft, Ionization methods in organic mass spectrometry, Bd. 5, Royal Society of Chemistry, **1997**.
- [29] M. Karni, A. Mandelbaum, The 'Even-Electron-Rule', *Org. Mass Spectrom.* **1980**, 15(2), 53.
- [30] K. Chen, N. S. Rannulu, Y. Cai, P. Lane, A. L. Liebl, B. B. Rees, C. Corre, G. L. Challis, R. B. Cole, Unusual odd-electron fragments from even-electron protonated prodigine precursors using positive-ion electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2008**, 19(12), 1856.
- [31] Y. Cai, Z. Mo, N. S. Rannulu, B. Guan, S. Kannupal, B. C. Gibb, R. B. Cole, Characterization of an exception to the 'even-electron rule' upon low-energy collision induced decomposition in negative ion electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of mass spectrometry* **2010**, 45(3), 235.

- [32] R. D. Bowen, A. G. Harrison, Loss of methyl radical from some small immonium ions: Unusual violation of the even-electron rule, *Journal of Mass Spectrometry* **1981**, 16(4), 180.
- [33] J. Peters, M. Clemen, J. Grotemeyer, Fragmentation of deuterated rhodamine B derivatives by laser and collisional activation in an FT-ICR mass spectrometer, *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, 405(22), 7061.
- [34] T. Baer, W. L. Hase, Unimolecular Reaction Dynamics, Oxford University Press Inc., **1996**.
- [35] J. Mattauch, R. Herzog, Über einen neuen Massenspektrographen, *Z. Phys.* **1934**, 89, 786.
- [36] E. G. Johnson, A. O. Nier, Angular Abberationsin Sector Shaped Electromagnetic Lenses for Focusing Beams of Charged Particles, *Phys. Rev.* **1953**, 91(1), 10.
- [37] H. D. Smyth, Primary and Secondary Products of Ionization in Hydrogen, *Physical Review* **1925**, 25(4), 452.
- [38] J. A. Hipple, E. U. Condon, Detection of metastable ions with the mass spectrometer, *Physical Review* **1945**, 68(1-2), 54.
- [39] J. A. Hipple, Spontaneous dissociation of ions, *The Journal of Physical Chemistry* **1948**, 52(3), 456.
- [40] D. H. Williams, R. D. Bowen, Kinetic energy release as a transition state probe, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99(9), 3192.
- [41] P. H. Hemberger, J. C. Kleingeld, K. Levsen, N. Mainzer, A. Mandelbaum, N. M. Nibbering, H. Schwarz, R. Weber, A. Weisz, C. Wesdemiotis, Unimolecular equilibration of isomeric cation radicals. Mechanism of decomposition of ionized methyl isobutyrate in the gas phase, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102(11), 3736.
- [42] C. J. Proctor, B. Kralj, A. G. Brenton, J. H. Beynon, Studies of consecutive reactions of organic ions in a reversed geometry mass spectrometer, *Journal of Mass Spectrometry* **1980**, 15(12), 619.

- [43] T. W. Shannon, F. W. McLafferty, Identification of gaseous organic ions by the use of "Metastable Peaks", *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88(21), 5021.
- [44] K. Levsen, F. W. McLafferty, Metastable ion characteristics. XXVII. Structure and unimolecular reactions of gaseous ethyl- and propylimmonium ions, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96(1), 139.
- [45] F. Borchers, K. Levsen, H. Schwarz, C. Wesdemiotis, R. Wolfschuetz, Isomerization of hydrocarbon ions. 7. Ring opening reactions in cycloalkane molecular ions. A collisional activation and field ionization kinetic study, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99(6), 1716.
- [46] T. Ast, M. H. Bozorgzadeh, J. L. Wiebers, J. H. Beynon, A. G. Brenton, Interference peaks in mass analysed ion kinetic energy spectra, *Journal of Mass Spectrometry* **1979**, 14(6), 313.
- [47] B. Schaldach, H.-F. Grützmacher, Further interference peaks in mass analysed ion kinetic energy spectra, *Journal of Mass Spectrometry* **1980**, 15(4), 182.
- [48] R. P. Morgan, C. J. Porter, J. H. Beynon, On the formation of artefact peaks in linked scans of the magnet and electric sector fields in a mass spectrometer, *Journal of Mass Spectrometry* **1977**, 12(12), 735.
- [49] M. A. Haney, J. L. Franklin, Correlation of excess energy of electron impact dissociations with the translational energy of the products, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48(4), 4093.
- [50] K. C. Kim, J. H. Beynon, R. G. Cooks, Energy partitioning by mass spectrometry: Chloroalkanes and chloroalkenes, *The Journal of Chemical Physics* **1974**, 61(4), 1305.
- [51] E. G. Jones, J. H. Beynon, R. G. Cooks, Kinetic Energy Release in Unimolecular Ionic Reactions. Thermochemical Aspects, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57(7), 2652.
- [52] J. R. Christie, P. J. Derrick, G. J. Rickard, Partition of the reverse activation energy in unimolecular decomposition of gaseous ions, *Journal of the Chemical*

- Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1978**, 74, 304.
- [53] R. Schubert, D. V. Ramana, H.-F. Grützmacher, Freisetzung kinetischer Energie und Hammond-Postulat bei der intramolekularen aromatischen Substitution in 2-Stilbazol-Ionen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1980**, 113(12), 3758.
- [54] J. H. Beynon, M. Bertrand, R. G. Cooks, Metastable loss of nitrosyl radical from aromatic nitro compounds, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95(6), 1739.
- [55] J. L. Holmes, J. K. Terlouw, The Scope of Metastable Peak Observations, *Org. Mass Spec.* **1980**, 15(8), 383.
- [56] M. A. Baldwin, P. J. Derrick, R. P. Morgan, Correction of metastable peak shapes to allow for instrumental broadening and the translational energy spread of the parent ion, *Org. Mass Spectrom.* **1976**, 11(4), 440.
- [57] R. G. Cooks, L. Hendricks, J. H. Beynon, Collision-induced dissociation of the lower alcohols. A thermochemical study, *Journal of Mass Spectrometry* **1975**, 10(8), 625.
- [58] J. D. Laeter, M. D. Kurz, Alfred Nier and the sector mass spectrometer, *J. Mass Spectrom.* **2006**, 41(7), 847.
- [59] F. W. McLafferty, R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levsen, I. Sakai, P. F. Bente, S.-C. Tsai, H. D. R. Schuddemage, Metastable ion characteristics. XXIV. Application of collisional activation spectra to the elucidation of organic ion structures, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95(12), 3886.
- [60] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review* **1926**, 28(6), 1049.
- [61] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* **1930**, 61(1-2), 126.

- [62] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, Approximate self-consistent molecular orbital theory. I. Invariant procedures, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*(10), S129.
- [63] M. J. S. Dewar, W. Thiel, A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation, *Theoretica chimica acta* **1977**, *46*(2), 89.
- [64] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*(13), 3902.
- [65] J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, *Journal of computational chemistry* **1989**, *10*(2), 221.
- [66] W. Thiel, A. A. Voityuk, Extension of the MNDO formalism to d orbitals: Integral approximations and preliminary numerical results, *Theoretica chimica acta* **1992**, *81*(6), 391.
- [67] A. A. Voityuk, N. Rösch, AM1/d Parameters for Molybdenum, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*(17), 4089.
- [68] J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *Journal of Molecular modeling* **2007**, *13*(12), 1173.
- [69] R. P. Morgan, J. H. Beynon, R. H. Bateman, B. N. Green, The MM-ZAB-2F double-focussing Mass Spectrometer and MIKE Spectrometer, *Int. J. Mass Spec. Ion Physics* **1978**, *28*(2), 171.
- [70] A. E. Kulle, Untersuchung zur Freisetzung kinetischer Energie bei Dissoziationsreaktionen multifunktionaler Systeme, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2006**.
- [71] H. Schüttig, Energieverteilungseffekte bei Dissoziationsreaktionen metastabiler Ionen, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.

- [72] H. Bannick, Fragmentierungsreaktionen von Xanthenfarbstoffen und funktionalisierten Anthracenen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [73] Vacuum Generators, Operating Instructions ZAB-2F.
- [74] I. W. Griffiths, E. S. Mukhtar, R. E. March, F. M. Harris, J. H. Beynon, Comparison of photo-excitation of ions and collisional excitation using gases, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1981**, 39(2), 125.
- [75] R. D. Bowen, A. D. Wright, P. J. Derrick, Unimolecular Reactions of Ionized Methyl Allyl Ether, *Org. Mass Spec.* **1992**, 27(8), 905.
- [76] J. R. Cao, M. George, J. L. Holmes, Fragmentation of 1- and 3-Methoxypropene Ions Another Part of the $C_4H_8O^+$ Potential Energy Surface, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, 3(2), 99.
- [77] F. Berruyer-Penaud, G. Bouchoux, J. Tortajada, Dissociation of positively-charged alicyclic epoxides. III. $[C_4H_8O]^+$ epoxides and α , β -unsaturated ethers, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1992**, 6(1), 37.
- [78] S. Seulen, Untersuchungen zum Kinetic Energy Release bei der Fragmentierung substituierter Amine, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [79] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B.

- Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2009**, .
- [80] H. B. Schlegel, Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*(2), 214.
- [81] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, Reaction path following in mass-weighted internal coordinates, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(14), 5523.
- [82] L. Drahos, K. Vékey, MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*(3), 237.
- [83] R. Hirayama, M. Kawase, T. Kimachi, K. Tanaka, F. Yoneda, The autorecycling oxidation of benzylamine by synthetic 8-hydroxy-5-deazaflavin derivatives, *Journal of heterocyclic chemistry* **1989**, *26*(5), 1255.
- [84] F. B. Jariwala, M. Figus, A. B. Attygalle, Ortho effect in electron ionization mass spectrometry of N-acylanilines bearing a proximal halo substituent, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2008**, *19*(8), 1114.
- [85] K. R. Jennings, The decomposition of benzene and deuterated benzenes under electron impact, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1967**, *22*(4), 454.
- [86] H. Budzikiewicz, Massenspektrometrie - Eine Einführung, 3. Auflage, VCH, Weinheim, **1992**.
- [87] R. D. Bowen, D. H. Williams, G. Hvistendahl, J. R. Kalman, Potential energy profiles for unimolecular reactions of organic ions: $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$ and $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, *Journal of Mass Spectrometry* **1978**, *13*(12), 721.
- [88] H. J. Veith, J. H. Gross, Alkene loss from metastable methyleneimmonium ions: Unusual inverse secondary isotope effect in ion-neutral complex intermediate fragmentations, *Journal of Mass Spectrometry* **1991**, *26*(12), 1097.
- [89] J. H. Gross, H. H. Veith, Unimolecular fragmentations of long-chain aliphatic iminium ions, *Journal of Mass Spectrometry* **1993**, *28*(8), 867.

- [90] F. H. A. El-Kader, H. M. Ahmed, Mass spectrometric investigation of some substituted aniline isobaric ions by electron impact, *International journal of mass spectrometry and ion processes* **1984**, 62(3), 253.
- [91] E. Selim, M. A. Rabbih, M. A. Fahmey, Electron impact mass spectrometry of $[C_7H_8N]^+$ and $[C_6H_7]^+$ and $[C_6H_7]^+$ fragment ions produced from o-toluidine and N-methylaniline, *Journal of Mass Spectrometry* **1992**, 27(8), 919.
- [92] D. Kuck, Mass spectrometry of alkylbenzenes and related compounds. Part II. Gas phase ion chemistry of protonated alkylbenzenes (alkylbenzenium ions), *Mass Spectrometry Reviews* **1990**, 9(6), 583.
- [93] P. N. Rylander, S. Meyerson, H. M. Grubb, Organic ions in the gas phase. II. The tropylium ion, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79(4), 842.
- [94] D. Kuck, J. Schneider, H.-F. Grützmacher, A study of gaseous benzenium and toluenium ions generated from 1,4-dihydro- and 1-methyl-1,4-dihydro-benzoic acids, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1985**, 5(5), 689.
- [95] J. Grotemeyer, H.-F. Grützmacher, ^{13}C labelling study of the interconversion of ethylbenzene, 7-methylcycloheptatriene and p-xylene ions, *Journal of Mass Spectrometry* **1982**, 17(8), 353.
- [96] S. Meyerson, P. N. Rylander, Organic ions in the gas phase. III. $C_6H_5^+$ ions from benzene derivatives by electron impact, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79(5), 1058.
- [97] G. A. Gallup, D. Steinheider, M. L. Gross, A mechanism for hydrogen scrambling in ionized benzene, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1976**, 22(1-2), 185.
- [98] M. B. Stringer, D. J. Underwood, J. H. Bowie, C. E. Allison, K. F. Donchi, P. J. Derrick, Is the McLafferty rearrangement of ketones concerted or stepwise? The application of kinetic isotope effects, *Journal of Mass Spectrometry* **1992**, 27(3), 270.

- [99] K. Levsen, Fundamental aspects of organic mass spectrometry, Bd. 4, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1978**.
- [100] Š. Beranová, C. Wesdemiotis, The unimolecular chemistry of quaternary ammonium ions and their neutral counterparts, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1994**, 134 (2-3), 83.
- [101] M. Clemen, J. Grotemeyer, Subsequent radical fragmentation reactions of N, N-diethylamino-substituted azobenzene derivatives in a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer using collision-induced dissociation and photodissociation, *European Journal of Mass Spectrometry* **2017**, 23(6), 359.
- [102] M. Clemen, Massenspektrometrische Dissoziationsreaktionen von substituierten Diphenyldiazenen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2018**.
- [103] B. Raupers, Entwicklung und Aufbau einer Niedertemperatur-Plasma- (LTP) Quelle zur Ionengenerierung, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.

A Tabellen

A.1 Synthese

Tabelle A.1: Übersicht der eingesetzten Edukte und Reaktanden zur Synthese der kommerziell nicht erhältlichen Verbindungen. *: Angabe in g.

Produkt	Edukt	eingesetzte Stoffmenge / mmol (mL)	Reaktand	eingesetzte Stoffmenge / mmol (mL)
5	2,6-Dimethylanilin	8.3 (1.0)	Iodethan	18.0 (1.5)
6	p-Ethylanilin	8.0 (1.0)	Iodethan	18.0 (1.5)
7	o-Ethylanilin	8.0 (1.0)	Iodethan	18.0 (1.5)
8	2,6-Diethylanilin	9.0 (1.5)	Iodethan	24.0 (2.0)
9	o-Propylanilin	5.0 (0.7)	Iodethan	12.0 (1.0)
10	Anilin	10.8 (1.0)	Iodethan-d ₅	21.5 (1.8)
11	p-Toluidin	6.1 (1.0*)	Iodethan-d ₅	18.6 (1.5)
12	m-Toluidin	3.5 (0.4)	Iodethan-d ₅	7.2 (0.6)
13	o-Toluidin	3.5 (0.4)	Iodethan-d ₅	7.2 (0.6)
14	o-Toluidin	10.4 (1.0)	Iodethan-1,1-d ₂	25.0 (2.0)
15	o-Toluidin	10.4 (1.0)	Iodethan-2,2,2-d ₃	25.0 (2.0)
16	p-Ethylanilin	3.2 (0.4)	Iodethan-d ₅	7.2 (0.6)
17	o-Ethylanilin	3.2 (0.4)	Iodethan-d ₅	7.2 (0.6)
18	o-Ethylanilin	0.3 (0.04)	Iodethan-2,2,2-d ₃	0.6 (0.05)
19	N-Ethyl-o-toluidin	3.7 (0.5)	Iodethan-d ₅	6.0 (0.5)
20	N-Ethyl-o-toluidin	1.5 (0.2)	Iodethan- ¹³ C	1.3 (0.1)
21	N-Ethyl-p-toluidin	1.5 (0.2)	Iodethan- ¹³ C	1.3 (0.1)

A.2 Zuordnung der Signale in den Massenspektren

Tabelle A.2: Zuordnung der Signale im Massenspektrum des Diethylanilins (Abbildung 4.2).

m/z Fragment	Intensität / %	Verlust / Da	Zuordnung
149	31	–	–
134	100	15	CH_3
106	48	43	C_3H_7
104	9	45	C_3H_9
79	7	70	C_4H_8N
77	26	72	$C_4H_{10}N$

Tabelle A.3: Zuordnung der Signale im Massenspektrum des Diethyl-p-toluidins (Abbildung 4.3 (c)).

m/z Fragment	Intensität / %	Verlust / Da	Zuordnung
163	35	–	–
148	100	15	CH_3
120	31	43	C_3H_7
118	9	45	C_3H_9
91	16	72	$C_4H_{10}N$

Tabelle A.4: Zuordnung der Signale im Massenspektrum des Diethyl-m-toluidins (Abbildung 4.3 (b)).

m/z Fragment	Intensität / %	Verlust / Da	Zuordnung
163	32	–	–
148	100	15	CH_3
120	34	43	C_3H_7
118	8	45	C_3H_9
91	19	72	$C_4H_{10}N$

Tabelle A.5: Zuordnung der Signale im Massenspektrum des Diethyl-o-toluidins (Abbildung 4.3 (a)).

m/z Fragment	Intensität / %	Verlust / Da	Zuordnung
163	20	–	–
148	100	15	CH_3
120	17	43	C_3H_7
118	16	45	C_3H_9
91	16	72	$C_4H_{10}N$

A.3 Kinetic Energy Release

Tabelle A.6: Werte für die freigesetzte kinetische Energie beim Verlust eines Methylradikals aus dem $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der Diethyltoluidine unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen (bestimmt aus den MIKE-Spektren der jeweiligen $[M\text{-Methyl}]^+$ -Vorläufer-Ionen).

Molekül	m/z Vorläufer	m/z Fragment	Verlust / Da	KER / meV
Diethylanilin	134	119	15	-
Diethyl-p-toluidin	148	133	15	59 ± 8
Diethyl-d ₁₀ -p-toluidin	155	140	15	61 ± 8
Diethyl-d ₁₀ -p-toluidin	155	137	18	54 ± 7
Diethyl- ¹³ C ₂ -p-toluidin	150	135	15	63 ± 8
Diethyl- ¹³ C ₂ -p-toluidin	149	134	15	57 ± 7
Diethyl-m-toluidin	148	133	15	60 ± 8
Diethyl-d ₁₀ -m-toluidin	155	140	15	65 ± 8
Diethyl-d ₁₀ -m-toluidin	155	137	18	53 ± 7
Diethyl-o-toluidin	148	133	15	55 ± 8
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	139	16	63 ± 8
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	138	17	63 ± 8
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	137	18	61 ± 11
Diethyl- ¹³ C ₂ -o-toluidin	150	135	15	50 ± 7
Diethyl- ¹³ C ₂ -o-toluidin	149	134	15	50 ± 7
Diethyl- ¹³ C ₂ -o-toluidin	149	133	16	53 ± 7
Diethyl-2,6-dimethylanilin	162	147	15	56 ± 8

Tabelle A.7: Werte für die freigesetzte kinetische Energie beim Verlust von Ethen aus dem $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der Diethyltoluidine unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen (bestimmt aus den MIKE-Spektren der jeweiligen $[M\text{-Methyl}]^+$ -Vorläufer-Ionen).

Molekül	m/z Vorläufer	m/z Fragment	Verlust/ Da	KER / meV
Diethylanilin	134	106	28	49 ± 5
Diethyl-p-toluidin	148	120	28	50 ± 5
Diethyl-d ₁₀ -p-toluidin	155	123	32	57 ± 5
Diethyl- ¹³ C ₂ -p-toluidin	150	120	30	53 ± 5
Diethyl- ¹³ C ₂ -p-toluidin	149	121	28	51 ± 5
Diethyl-m-toluidin	148	120	28	51 ± 6
Diethyl-d ₁₀ -m-toluidin	155	123	32	50 ± 5
Diethyl-o-toluidin	148	120	28	50 ± 5
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	125	29	57 ± 9
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	124	31	71 ± 11
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	123	32	61 ± 9
Diethyl- ¹³ C ₂ -o-toluidin	150	120	30	49 ± 5
Diethyl- ¹³ C ₂ -o-toluidin	149	121	28	41 ± 5
Diethyl-2,6-dimethylanilin	162	134	28	54 ± 6

Tabelle A.8: Werte für die freigesetzte kinetische Energie bei Verlusten eines Methylradikals (15 Da), CH_4 (16 Da), Ethen (28 Da) und C_2H_6 (30 Da) aus dem $[M-Methyl]^+$ -Ionen der Diethyltoluidine nach Stoßaktivierung (bestimmt aus den MIKE-Spektren der jeweiligen $[M-Methyl]^+$ -Vorläufer-Ionen).

Molekül	m/z Vorläufer	m/z Fragment	Verlust/ Da	KER / meV
Diethylanilin	134	106	28	59 ± 6
Diethylanilin	134	104	30	165 ± 17
Diethyl-p-toluidin	148	133	15	85 ± 9
Diethyl-p-toluidin	148	120	28	68 ± 6
Diethyl-p-toluidin	148	118	30	182 ± 18
Diethyl-m-toluidin	148	133	15	100 ± 10
Diethyl-m-toluidin	148	120	28	73 ± 6
Diethyl-m-toluidin	148	118	30	175 ± 18
Diethyl-o-toluidin	148	133	15	111 ± 10
Diethyl-o-toluidin	148	132	16	225 ± 26
Diethyl-o-toluidin	148	120	28	66 ± 6
Diethyl-o-toluidin	148	118	30	210 ± 10
Diethyl-2,6-dimethylanilin	162	147	28	89 ± 10
Diethyl-2,6-dimethylanilin	162	134	28	229 ± 28
Diethyl-2,6-dimethylanilin	162	132	30	193 ± 10

Tabelle A.9: Werte für die freigesetzte kinetische Energie bei Verlusten eines Methylradikals (15 Da), Ethen (28 Da) und eines Ethylradikals (29 Da) aus dem $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der Diethylethylanilin unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen (bestimmt aus den MIKE-Spektren der jeweiligen $[M\text{-Methyl}]^+$ -Vorläufer-Ionen).

Molekül	m/z Vorläufer	m/z Fragment	Verlust / Da	KER / meV
Diethyl-p-ethylanilin	162	147	15	54 ± 8
Diethyl-p-ethylanilin	162	134	28	62 ± 6
Diethyl-p-ethylanilin	162	133	29	51 ± 10
Diethyl-o-ethylanilin	162	147	15	54 ± 8
Diethyl-o-ethylanilin	162	134	28	62 ± 11
Diethyl-o-ethylanilin	162	133	29	55 ± 6
Diethyl-2,6-diethylanilin	190	175	15	58 ± 9
Diethyl-2,6-diethylanilin	190	162	28	65 ± 13
Diethyl-2,6-diethylanilin	190	161	29	66 ± 7

Tabelle A.10: Werte für die freigesetzte kinetische Energie bei Verlusten eines Methylradikals (15 Da), Ethen (28 Da), eines Ethylradikals (29 Da) und C_3H_8 (44 Da) aus dem $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen des Diethyl-o-propylanilin unter unimolekularen Fragmentierungsbedingungen (bestimmt aus den MIKE-Spektren der jeweiligen $[M\text{-Methyl}]^+$ -Vorläufer-Ionen). *: Möglicherweise wurde dieser Wert aufgrund der Überlagerung mit dem benachbarten Signal zu hoch bestimmt.

Molekül	m/z Vorläufer	m/z Fragment	Verlust / Da	KER / meV
Diethyl-o-propylanilin	176	161	15	53 ± 8
Diethyl-o-propylanilin	176	148	28	$87 \pm 14^*$
Diethyl-o-propylanilin	176	147	29	48 ± 6
Diethyl-o-propylanilin	176	132	44	65 ± 5

A.4 Fragmentintensitäten in MIKE-Spektren

Tabelle A.11: Intensitäten der Fragmentsignale nach Methylverlust bezogen auf das intensivste Signal der Signalgruppe in den MIKE-Spektren der $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der deuterierten Diethyl-o-toluidine.

Molekül	m/z Vorläufer	-15 Da	-16 Da	-17 Da	-18 Da
Diethyl-o-toluidin	148	100	4	8	0
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	10	78	100	32
Diethyl-d ₅ -o-toluidin	153	100	78	30	16
Diethyl-d ₅ -o-toluidin	150	62	100	76	11
Diethyl-1,1d ₄ -o-toluidin	152	17	68	100	20
Diethyl-2,2,2d ₆ -o-toluidin	151	100	10	7	6

Tabelle A.12: Intensitäten der Fragmentsignale nach Ethenverlust bezogen auf das intensivste Signal der Signalgruppe in den MIKE-Spektren der $[M\text{-Methyl}]^+$ -Ionen der deuterierten Diethyl-o-toluidine.

Molekül	m/z Vorläufer	-28 Da	-29 Da	-30 Da	-31 Da	-32 Da
Diethyl-o-toluidin	148	100	7	4	5	1
Diethyl-d ₁₀ -o-toluidin	155	0	8	42	100	60
Diethyl-d ₅ -o-toluidin	153	6	18	59	100	36
Diethyl-d ₅ -o-toluidin	150	100	48	10	5	5
Diethyl-1,1d ₄ -o-toluidin	152	30	100	58	7	5
Diethyl-2,2,2d ₆ -o-toluidin	151	7	25	100	18	6

B Weitere Messungen und Rechnungen

B.1 Diethylanilin

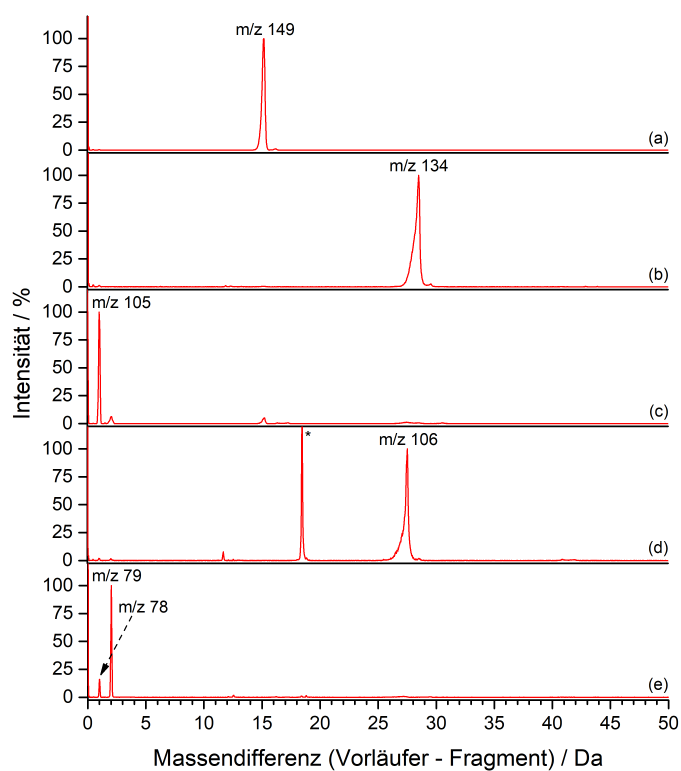


Abbildung B.1: B^2E -Spektren der Fragment-Ionen des Diethylanilins:
(a) m/z 134, (b) m/z 106, (c) m/z 104, (d) m/z 79, (e) m/z 77.
*: Artefaktsignal.

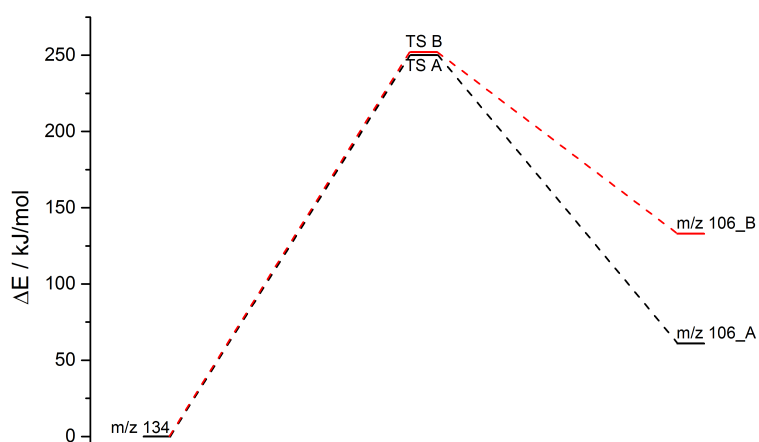


Abbildung B.2: Berechnete Energien der möglichen Fragmentierungswege für den 28 Da-Verlust aus dem m/z 134-Ion des Diethylanilins (A: Onium-Reaktion (rot), B: McLafferty-ähnliche Umlagerung (schwarz)).

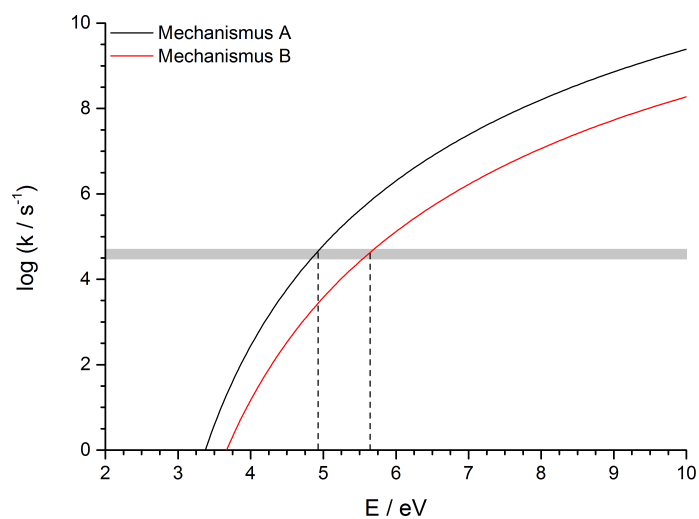


Abbildung B.3: Berechnete Ratenkonstanten der Fragmentierungsreaktionen für den 28 Da-Verlust aus dem m/z 134-Ion des Diethylanilins mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich (A: Onium-Reaktion (rot), B: McLafferty-ähnliche Umlagerung (schwarz)).

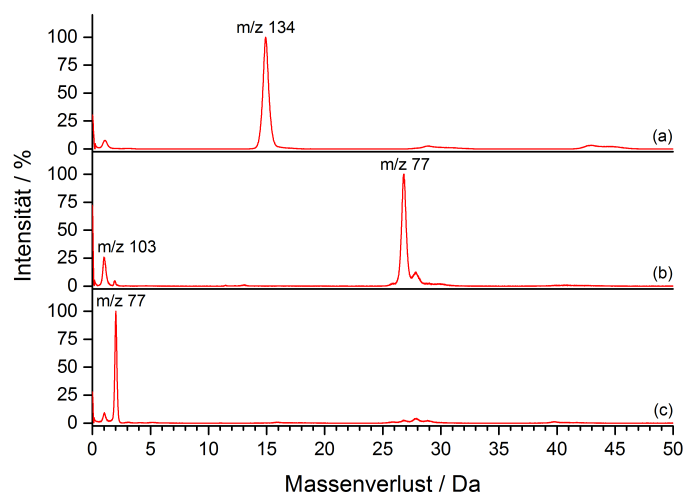


Abbildung B.4: Stoßaktivierte MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethylanilins: (a) m/z 149, (b) m/z 104, (c) m/z 79.

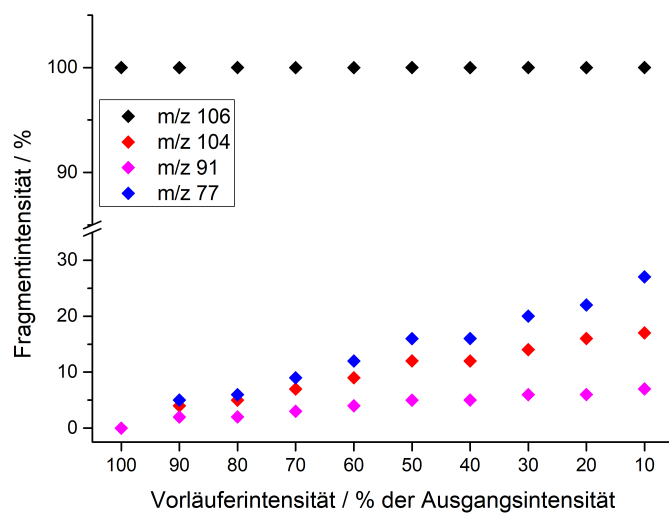


Abbildung B.5: Intensitäten im MIKE-Spektrum des m/z 134-Fragment-Ions des Diethylanilins in Abhängigkeit von der Stoßgasmenge. Die Intensität des Vorläufers wurde durch Zugabe von Stoßgas auf die aufgetragene Intensität relativ zum Vorläufer ohne Stoßaktivierung reduziert.

B.2 Diethyl-p-toluidin

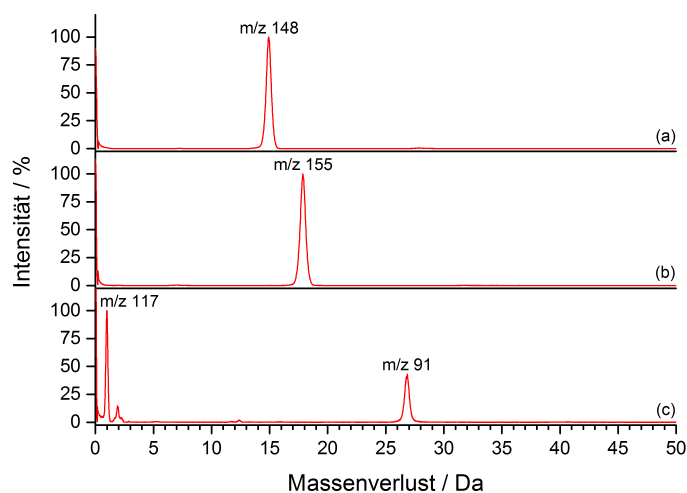


Abbildung B.6: MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethyl-p-toluidins: (a) m/z 163, (c) m/z 118. MIKE-Spektrum des Fragment-Ions des Diethyl- d_{10} -p-toluidins: (b) m/z 173.

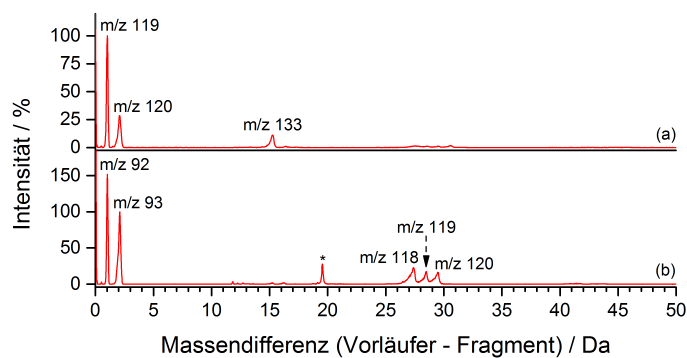


Abbildung B.7: B^2E -Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-p-toluidins: (a) m/z 118, (b) m/z 91. *: Artefaktsignal.

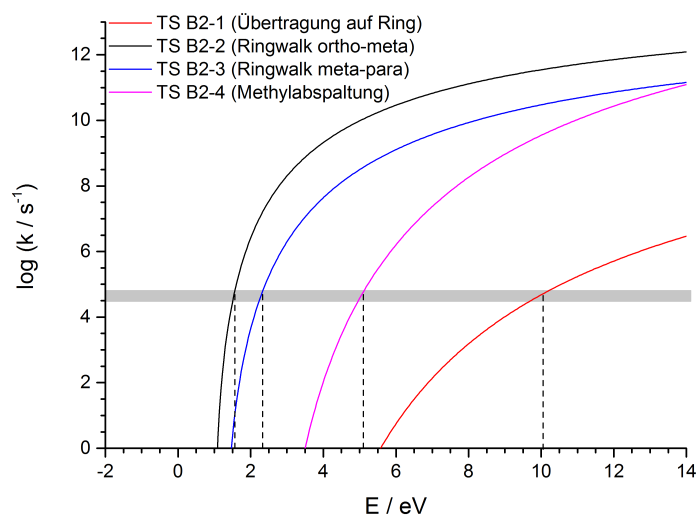


Abbildung B.8: Berechnete Ratenkonstanten der einzelnen Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen für den Mechanismus B2 mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich.

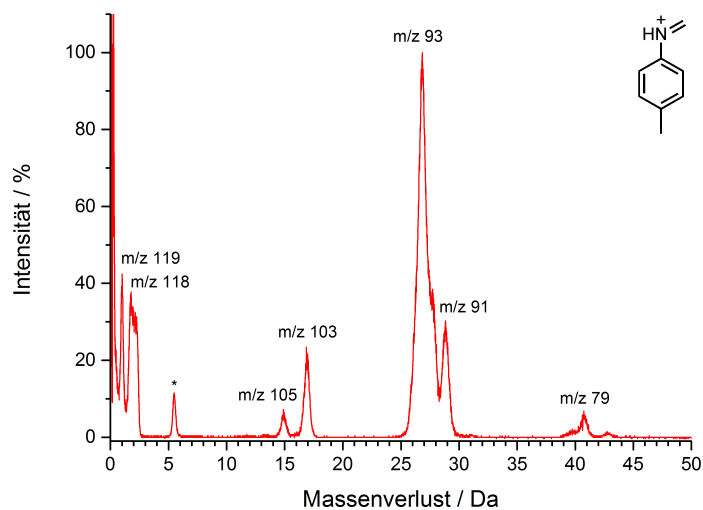


Abbildung B.9: MIKE-Spektrum des m/z 120-Fragment-Ions ($[M-15]^+$) des *N*-Ethyl-*p*-toluidins.

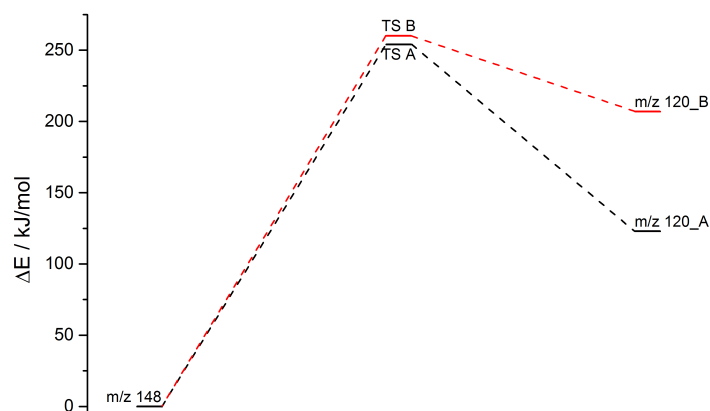


Abbildung B.10: Berechnete Energien der möglichen Fragmentierungswege für den 28 Da-Verlust aus dem m/z 148-Ion des Diethyl-p-toluidins (A: Onium-Reaktion (rot), B: McLafferty-ähnliche Umlagerung (schwarz)).

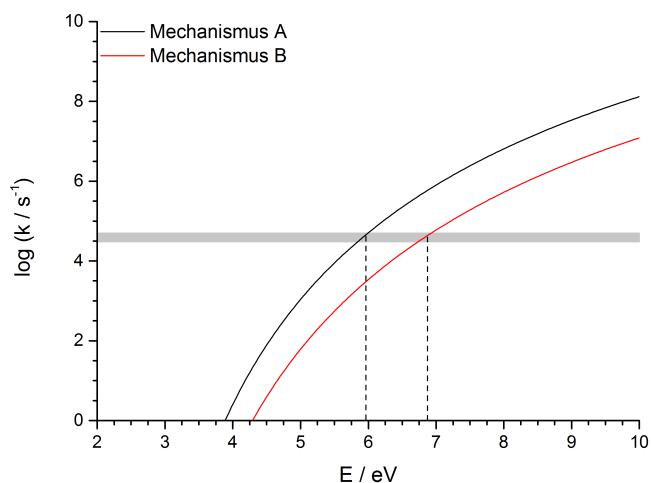


Abbildung B.11: Berechnete Ratenkonstanten der Fragmentierungsreaktionen für den 28 Da-Verlust aus dem m/z 148-Ion des Diethyl-p-toluidins mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich (A: Onium-Reaktion (rot), B: McLafferty-ähnliche Umlagerung (schwarz)).

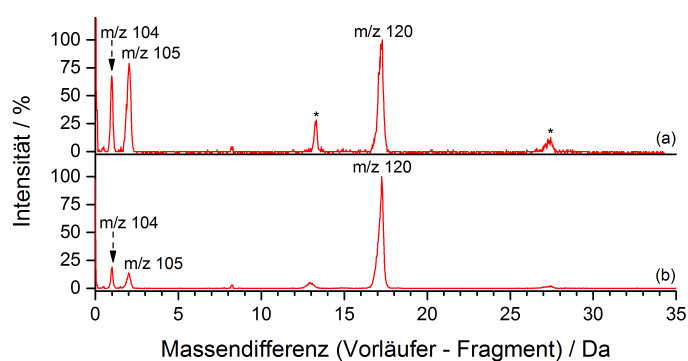


Abbildung B.12: B^2E -Spektren der m/z 103-Fragment-Ionen des Diethyl-*p*-toluidins (a) und des *N*-Ethyl-*p*-toluidins (b). *: Artefaktsignale.

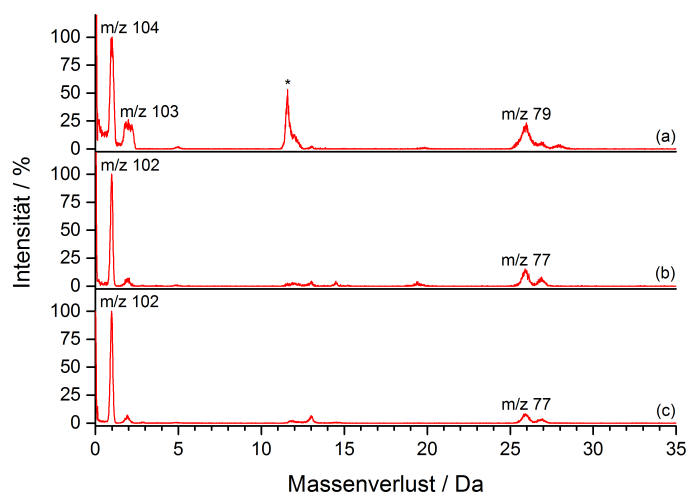


Abbildung B.13: MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-*p*-toluidins: (a) m/z 105, (b) m/z 103 und MIKE-Spektrum des m/z 103-Fragment-Ions des Ethyl-*p*-toluidins (c).

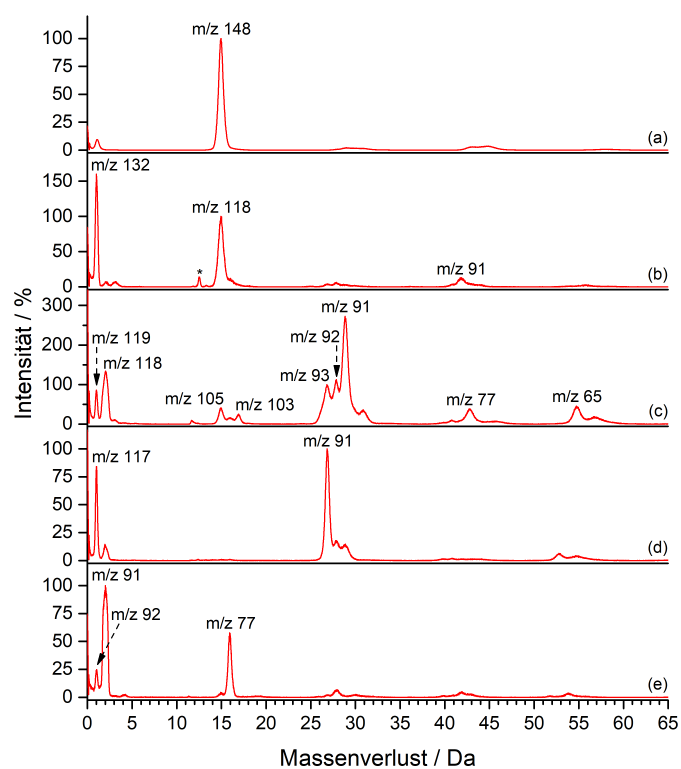


Abbildung B.14: Stoßaktivierte MIKE-Spektren der Fragment-Ionen des Diethyl-p-toluidins: (a) m/z 163, (b) m/z 133, (c) m/z 120, (d) m/z 118, (e) m/z 93. *: Artefaktsignal.

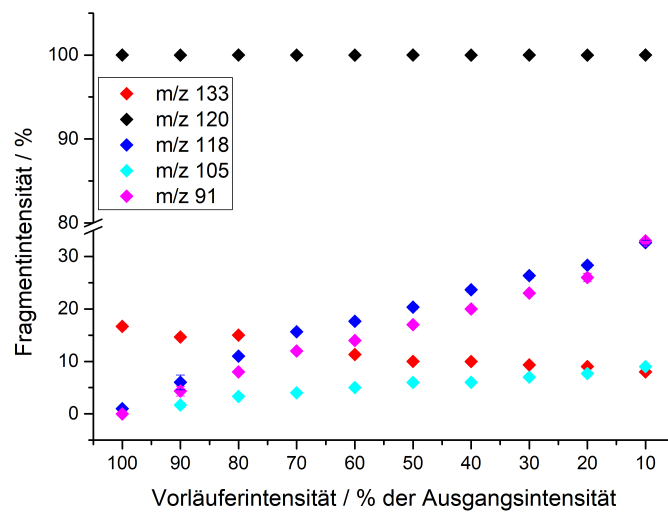


Abbildung B.15: Intensitäten im MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*p*-toluidins in Abhängigkeit von der Stoßgasmenge. Die Intensität des Vorläufers wurde durch Zugabe von Stoßgas auf die aufgetragene Intensität relativ zum Vorläufer ohne Stoßaktivierung reduziert.

B.3 Diethyl-m-toluidin

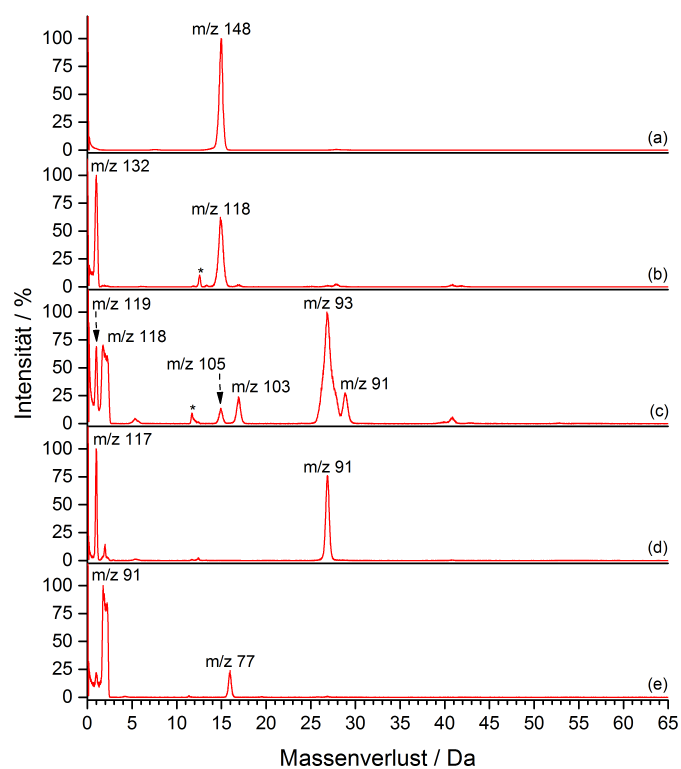


Abbildung B.16: MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethyl-m-toluidins: (a) m/z 163, (b) m/z 133, (c) m/z 120, (d) m/z 118, (e) m/z 93. *: Artefaktsignale.

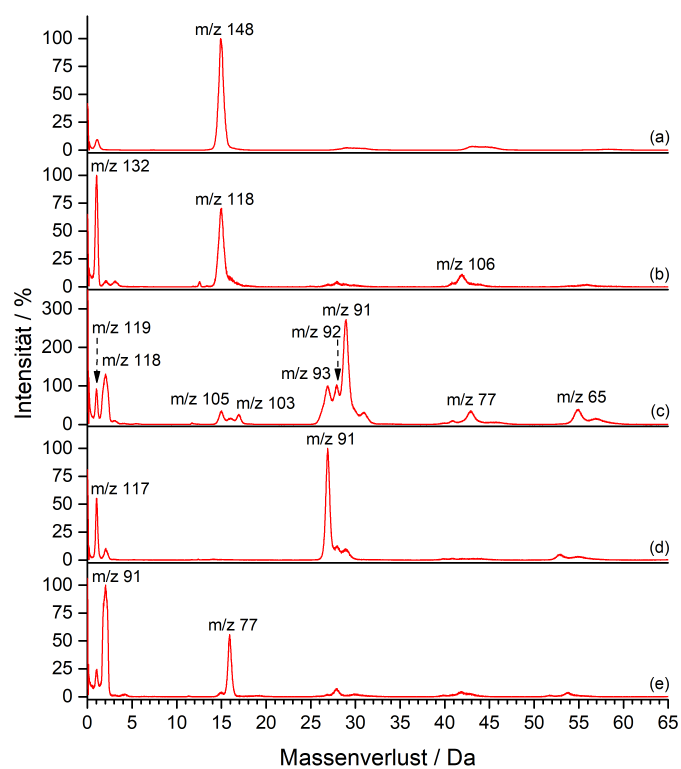


Abbildung B.17: Stoßaktivierte MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethyl-*m*-toluidins: (a) m/z 163, (b) m/z 133, (c) m/z 120, (d) m/z 118, (e) m/z 93.

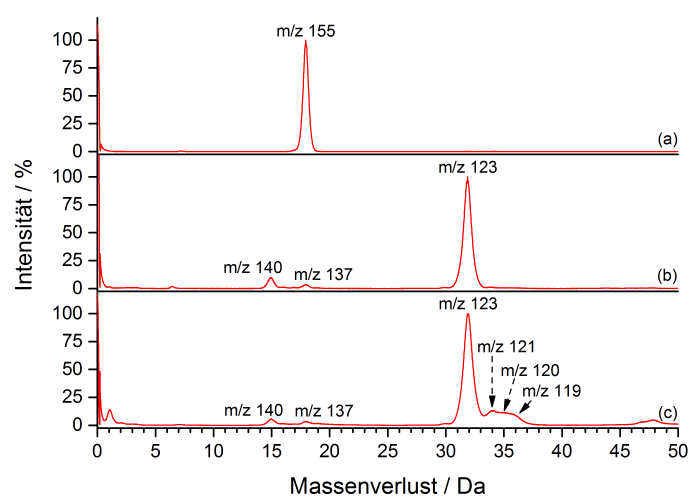


Abbildung B.18: MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethyl- d_{10} -m-toluidins: (a) m/z 173 unimolekular, (b) m/z 155 unimolekular, (c) m/z 155 stoßaktiviert.

B.4 Diethyl-o-toluidin

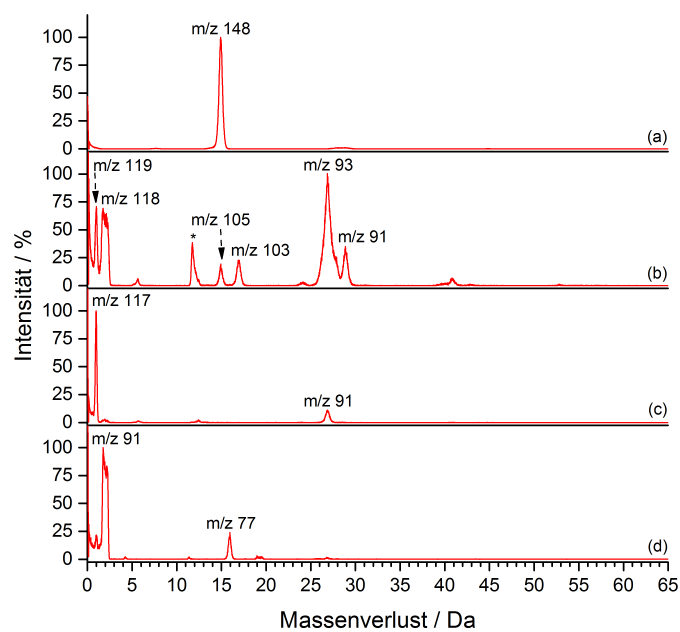


Abbildung B.19: MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethyl-o-toluidins: (a) m/z 163, (b) m/z 120, (c) m/z 118, (d) m/z 93. *: Artefaktsignal.

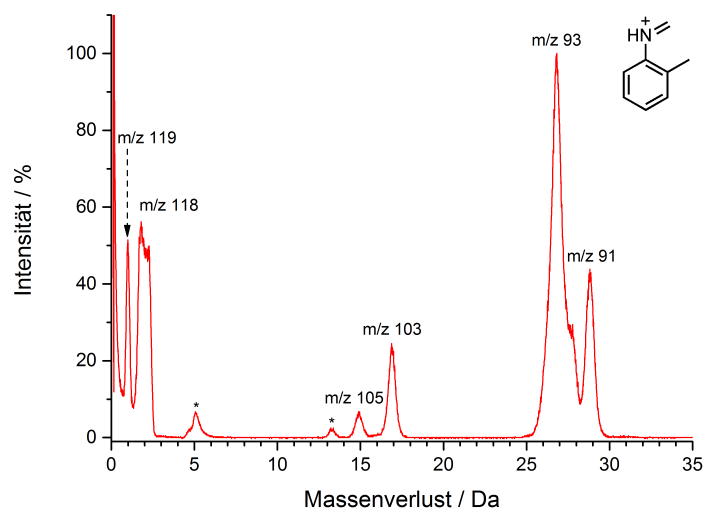


Abbildung B.20: MIKE-Spektrum des m/z 120-Fragment-Ions des *N*-Ethyl-*o*-toluidins. *: Artefaktsignale.

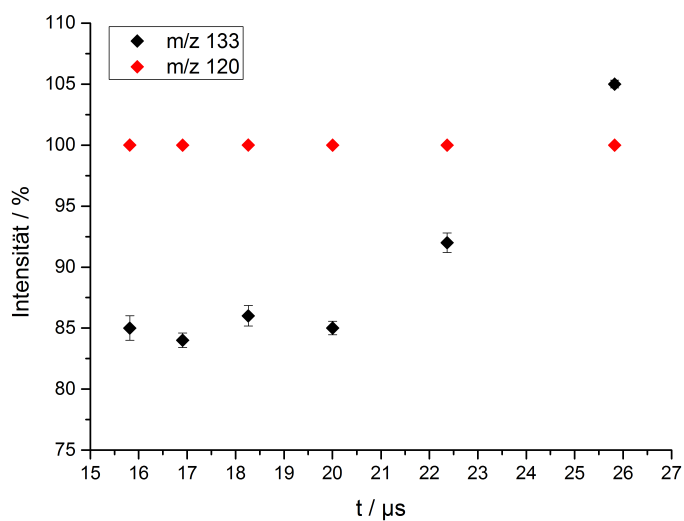


Abbildung B.21: Fragmentintensitäten in den MIKE-Spektren des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-*o*-toluidins in Abhängigkeit von der Flugzeit zum Ort der Fragmentierung.

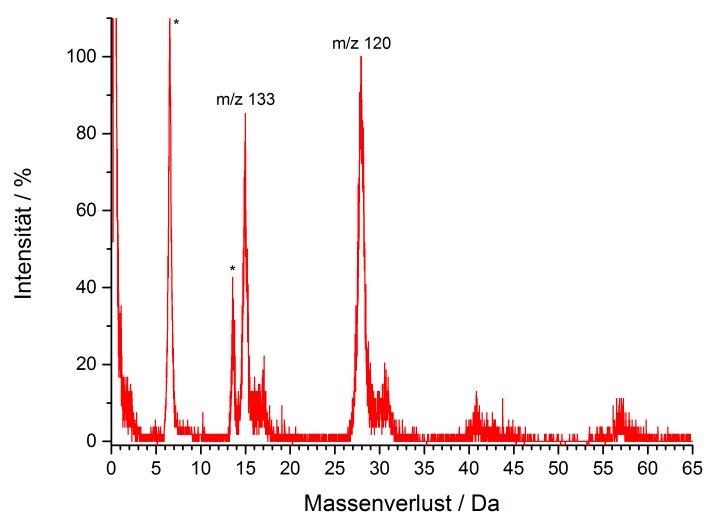


Abbildung B.22: MIKE-Spektrum des m/z 148-Fragment-Ions des Diethyl-o-toluidins bei 12 eV Elektronenenergie. *: Artefaktssignale.

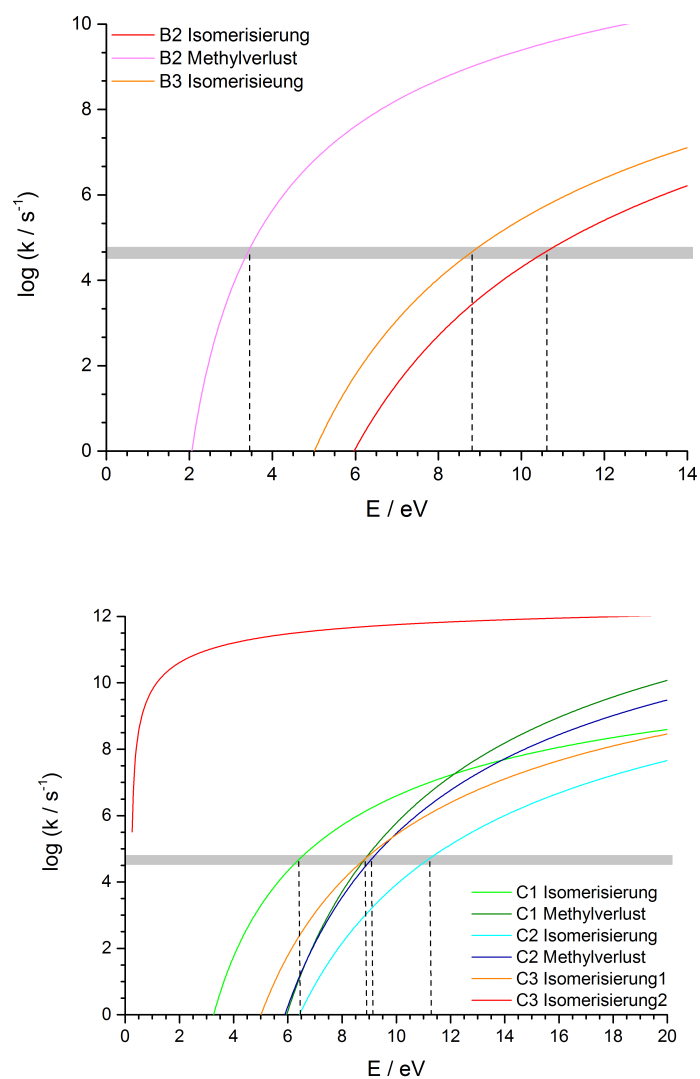


Abbildung B.23: Berechnete Ratenkonstanten der einzelnen Schritte der möglichen mehrstufigen Fragmentierungsmechanismen zum Verlust der Ringmethylgruppe (oben) und zum Verlust der Methylenfunktion als Methylradikal (unten) aus dem m/z 148-Ion des Diethyl-o-toluidins mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich.

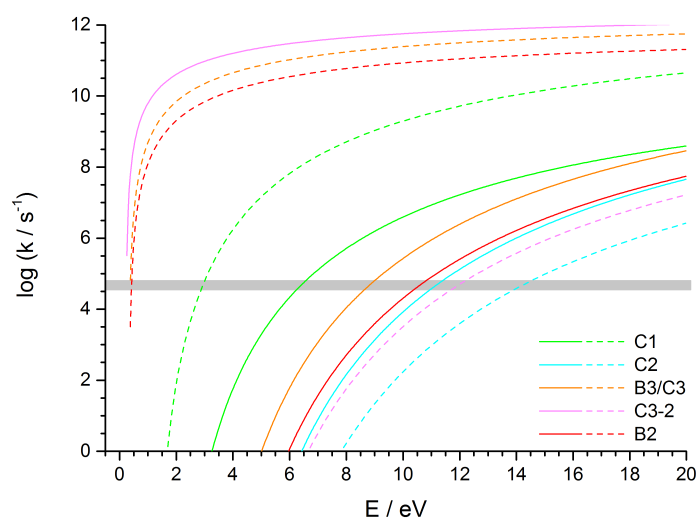


Abbildung B.24: Berechnete Ratenkonstanten der möglichen Wasserstoffumlagerungen des m/z 148-Ion des Diethyl-o-toluidins mit grau hinterlegtem experimentell zugänglichen Zeitbereich (durchgezogene Linie: Hinreaktion, gestrichelte Linie: Rückreaktion).

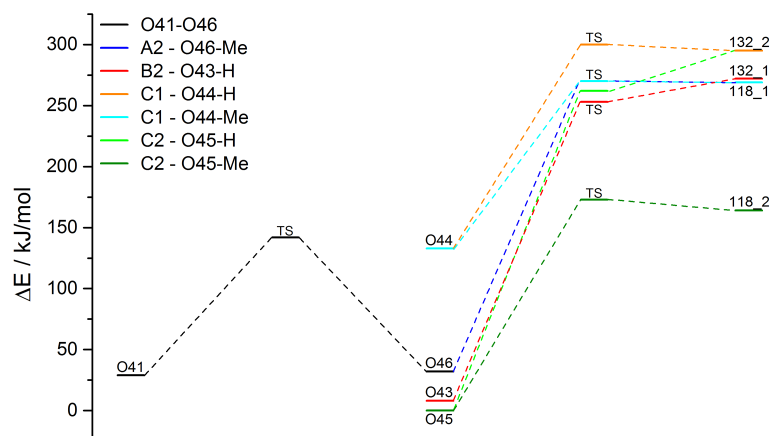


Abbildung B.25: Berechnete Energien der möglichen Fragmentierungswege des m/z 133-Ions des Diethyl-o-toluidins.

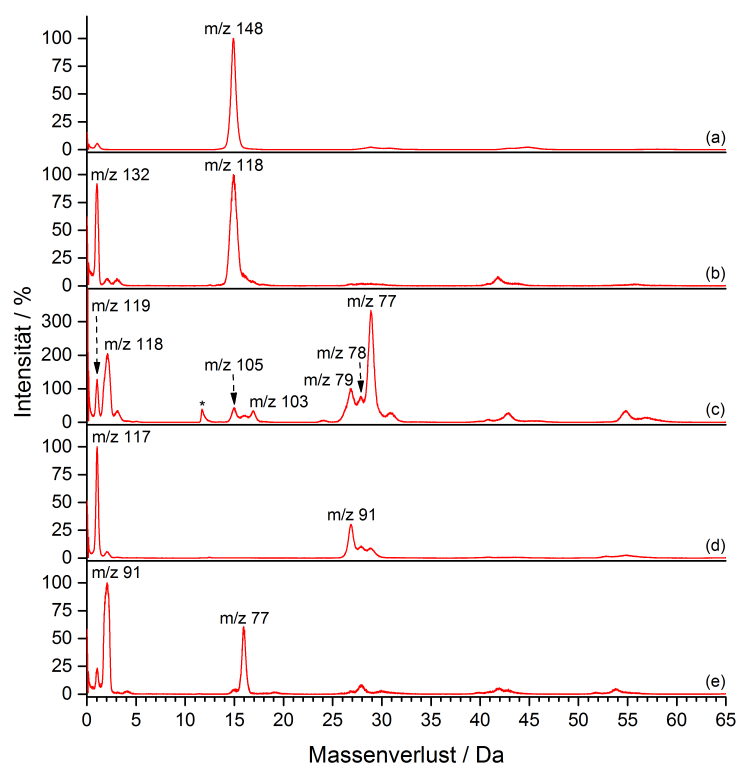


Abbildung B.26: Stoßaktivierte MIKE-Spektren des Molekül-Ions und der Fragment-Ionen des Diethyl-o-toluidins: (a) m/z 163, (b) m/z 133, (c) m/z 120, (d) m/z 118, (e) m/z 93.
*: Artefaktsignal.

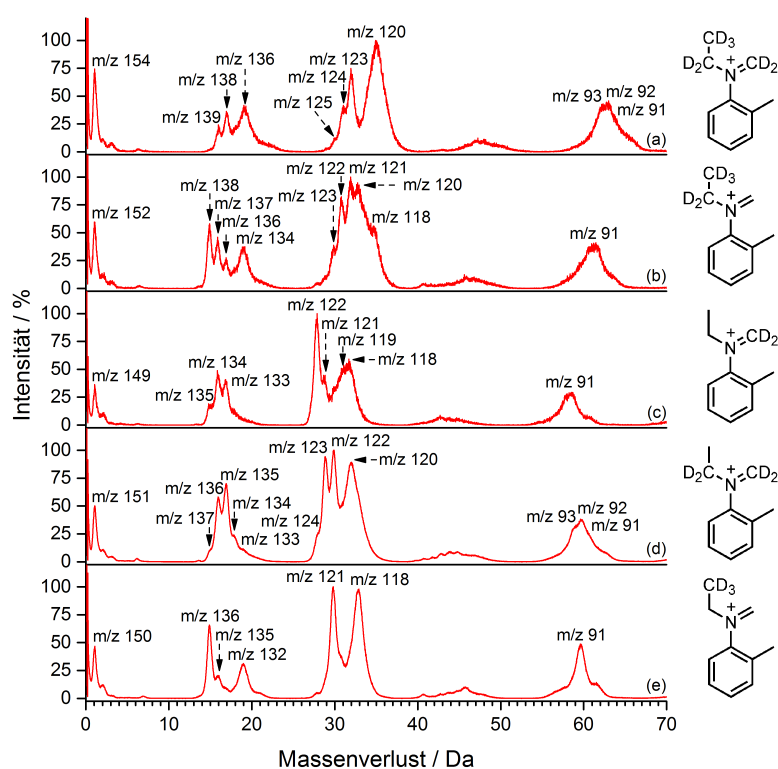


Abbildung B.27: Stoßaktivierte MIKE-Spektren der Fragment-Ionen der deuterierten Diethyl-o-toluidine: (a) m/z 155 des Diethyl- d_{10} -o-toluidins, (b) m/z 153 und (c) m/z 150 des Diethyl- d_5 -o-toluidins, (d) m/z 152 des Diethyl-1,1- d_4 -o-toluidins, (e) m/z 151 des Diethyl-2,2,2- d_6 -o-toluidins.

B.5 Diethyl-2,6-dimethylanilin

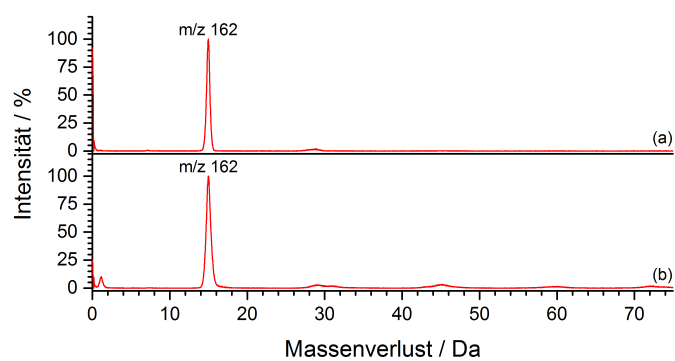


Abbildung B.28: MIKE-Spektrum des m/z 177-Molekül-Radikalkations des Diethyl-2,6-dimethylanilins: (a) unimolekular, (b) stoßaktiviert.

B.6 Diethylethylaniline

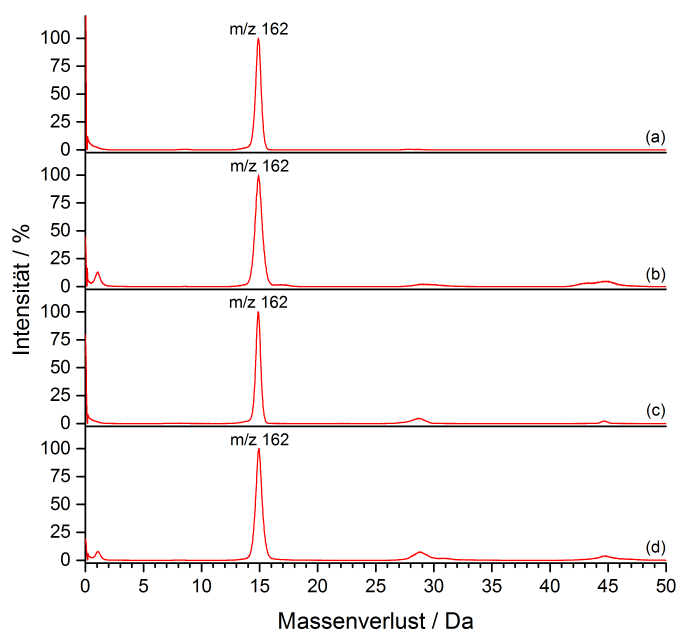


Abbildung B.29: MIKE-Spektren der Molekül-Radikalkationen (m/z 177) der Diethylethylaniline: Diethyl-p-ethylanilin (a) unimolekular, (b) stoßaktiviert, Diethyl-o-ethylanilin (c) unimolekular, (d) stoßaktiviert.

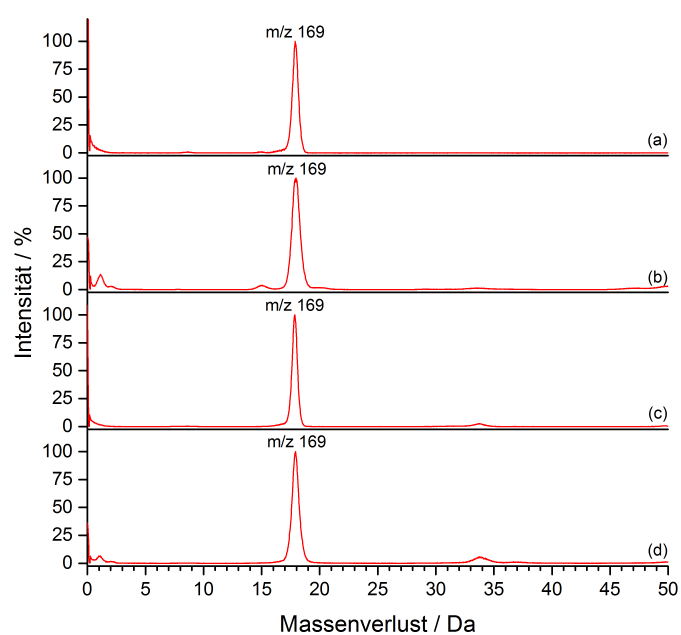


Abbildung B.30: MIKE-Spektren der Molekül-Radikalkationen (m/z 187) der Diethyl- d_{10} -ethylaniline: Diethyl- d_{10} -p-ethylanilin (a) unimolekular, (b) stoßaktiviert, Diethyl- d_{10} -o-ethylanilin (c) unimolekular, (d) stoßaktiviert.

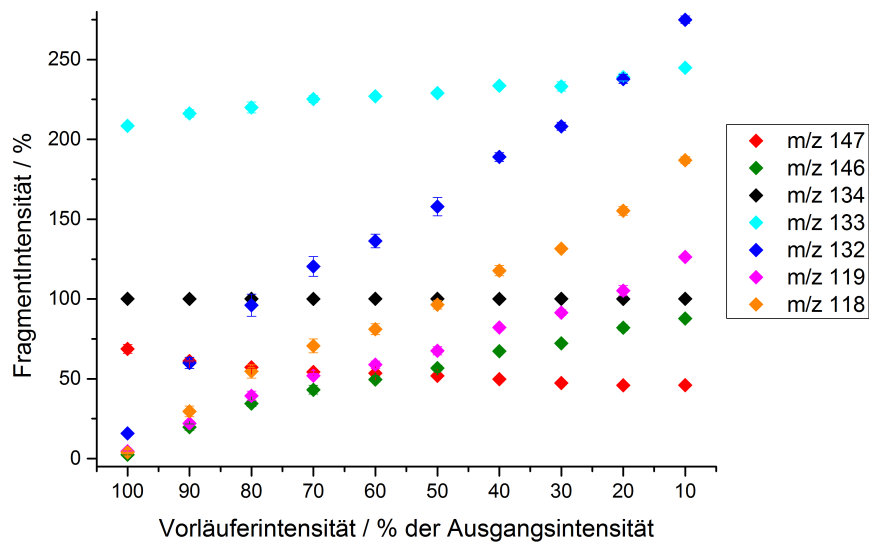


Abbildung B.31: Intensitäten im MIKE-Spektrum des m/z 162-Fragment-Ions des Diethyl-o-ethylanilins in Abhängigkeit von der Stoßgasmenge. Die Intensität des Vorläufers wurde durch Zugabe von Stoßgas auf die aufgetragene Intensität relativ zum Vorläufer ohne Stoßaktivierung reduziert.

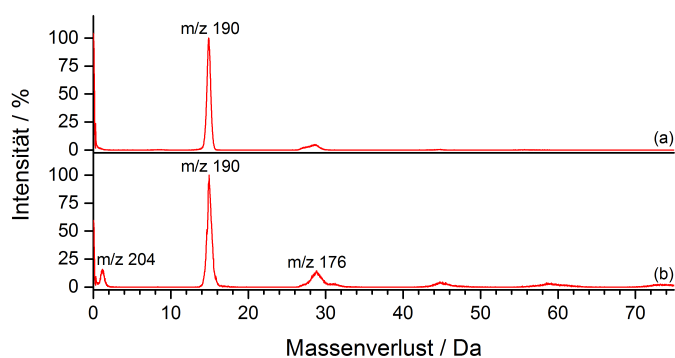


Abbildung B.32: MIKE-Spektren der Molekül-Radikalkationen (m/z 205) des Diethyl-2,6-diethylanilins: (a) unimolekular, (b) stoßaktiviert.

B.7 Diethyl-o-propylanilin

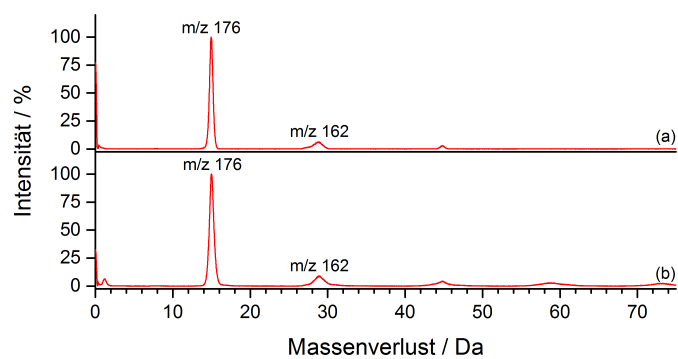


Abbildung B.33: MIKE-Spektren der Molekül-Radikalkationen (m/z 191) des Diethyl-o-propylanilins: (a) unimolekular, (b) stoßaktiviert.

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

S. Seulen, J. Grotemeyer, Fragmentation studies on metastable diethylaniline derivatives using mass-analyzed ion kinetic energy spectrometry, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2018**, 24, 12.

Vorträge

S. Seulen, J. Grotemeyer, Untersuchungen zu den unimolekularen und stoßaktivierten Fragmentierungsmechanismen der Diethyltoluidine über Isotopenmarkierungen, 50. *DGMS-Jahrestagung*, Kiel, März **2017**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Fragmentation of Metastable Diethyltoluidines, *X-Mass Meeting*, Münster, Dezember **2016**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Kinetic Energy Release und Fragmentierungsverhalten substituierter Aniline unter Stoßbedingungen, 49. *DGMS-Jahrestagung*, Hamburg, März **2016**.

Posterbeiträge

S. Seulen, J. Grotemeyer, Investigation on the Unimolecular and Collisional-Activated Fragmentation Mechanisms of Diethyltoluidines with Isotopic Labelling Experiments, *65th ASMS Conference*, Indianapolis, Juni **2017**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Investigation on the Unimolecular and Collisional-Activated Fragmentation Mechanisms of Diethyltoluidines with Isotopic Labelling Experiments,

14th Gordon Research Conference on Gaseous Ions: Structures, Energetics and Reactions, Ventura, Februar **2017**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Kinetic Energy Release and Fragmentation Pattern of Substituted Anilines after Collision Activation, *21st International Mass Spectrometry Conference*, Toronto, August **2016**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Kinetic Energy Release and Fragmentation Pattern of Substituted Anilines after Collision Activation, *64th ASMS Conference*, San Antonio, Juni **2016**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Kinetic Energy Release und Fragmentierungswege substituierter Aniline, *48. DGMS-Jahrestagung*, Wuppertal, März **2015**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Kinetic energy release and fragmentation pathways of substituted benzeneamines, *20th International Mass Spectrometry Conference*, Genf, August **2014**.

C. Gernert, S. Seulen, J. Grotemeyer, Propane loss from diethylamines, investigation of the fragmentation mechanism using FT-ICR and sector-field experiments in combination with DFT calculations, *20th International Mass Spectrometry Conference*, Genf, August **2014**.

C. Gernert, S. Seulen, J. Grotemeyer, Investigation of the fragmentation process of amines by VisPD experiments in an FT-ICR, *62nd ASMS Conference*, Baltimore, Juni **2014**.

S. Seulen, J. Grotemeyer, Kinetic Energy Release bei der Fragmentierung substituierter Amine, *47. DGMS-Jahrestagung*, Frankfurt, März **2014**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sarah Seulen
Geburtstag	12. Oktober 1988
Geburtsort	Wuppertal
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulausbildung

1999 bis 2008	Gymnasium Wellingdorf, Kiel
2008	Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/2008 bis 10/2011	Bachelorstudium Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
11/2011 bis 10/2013	Masterstudium Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Promotion

seit 11/2013	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts- Universität zu Kiel, Anfertigung der vorliegenden Dissertation
--------------	---

Danksagung

An dieser Stelle möchte mich bei allen Menschen bedanken, die mich während der Entstehungszeit dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer danke ich für die Unterstützung und Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit, die freien Gestaltungsmöglichkeiten sowohl in Bezug auf das Thema als auch die experimentelle Durchführung, die vielen Diskussionen über die erhaltenen Ergebnisse und die Möglichkeit, diese auf nationalen und internationalen Tagungen vorzustellen.

Dr. Tassilo Muskat danke ich für die Unterstützung bei allen Fragen zum Experiment, die hilfreichen fachlichen Diskussionen und die Korrektur dieser Arbeit.

Für die schnelle Beseitigung der zahlreichen kleinen und großen technischen Probleme danke ich den Mitarbeitern der Institutswerkstatt und der technischen Abteilung, vor allem Uwe Eggers und Michael Karstens, ohne deren Hilfe das ZAB-2F während der Entstehung meiner Arbeit mehrfach den Dienst quittiert hätte.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die tolle Zusammenarbeit, die große Hilfsbereitschaft bei experimentellen und fachlichen Problemen und die Korrektur dieser Arbeit. Ein besonderer Dank gilt Heiko Bannick für die Einarbeitung am ZAB-2F und die Hilfe bei gerätetechnischen Problemen, Heinke Streng und Thorben Reinert für sprachlichen Sachverstand in deutsch und englisch, Elena Mitrofanow für die Hilfe bei LaTeX-Problemen und Claus Gernert und Martin Clemen für alle Diskussionen über mögliche und unmögliche Fragmentierungsmechanismen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden, meiner Familie, Antonia und vor allem Stefan für die Unterstützung, Ablenkung, Geduld und Hilfe in allen Lebenslagen.

Erklärung der Urheberschaft

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Diese Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Kiel, 08.03.2018

Sarah Seulen